

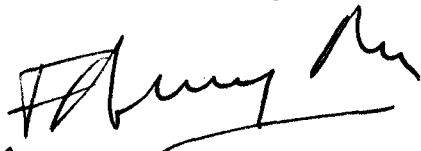
# PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA LIGA DE $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Pablo Ivan Rovira

Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Este exemplar corresponde a versão final da  
tese de Mestrado defendida pelo Sr.  
Pablo Ivan Rovira e aprovada pela banca  
examinadora

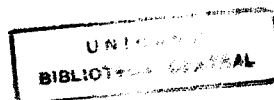
12/3/96



Prof. F. Alvarez

Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual  
de Campinas (UNICAMP), como parte  
dos requisitos para a obtenção do título  
de Mestre em Física.

Campinas, Fevereiro de 1996



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R769p      Rovira, Pablo Ivan  
            Propriedades estruturais da liga de  
a-Sil-xCx:H / Pablo Ivan Rovira. -- Campinas,  
SP : [s.n.], 1996.

            Orientador: Fernando Alvarez.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Física  
"Gleb Wataghin".

            1. Carboneto de silício. 2. Semiconduto-  
res amorfos. 3.\*Espectroscopia por deflexão  
térmica. I. Alvarez, Fernando. II. Univer-  
sidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	
	T/UNICAMP
	R769p
V.	
TOMADA DE	27542
PRÓC.	667/96
	0 1 0 1 X
PREÇO	R\$ 43,00
DATA	26/04/96
N.º CPD	

IF.1018



INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
***PABLO IVAN ROVIRA***

**DATA: 01 / 03 / 96**

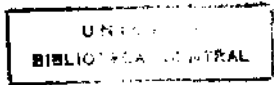
**BANCA EXAMINADORA:**

**- Prof. Dr. Fernando Alvarez (Orientador)**

**- Prof. Dr. Sérgio Álvaro de Souza Camargo**

**- Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz**

*Aos meus irmãos: Matias e Maria Fernanda.*



# Agradecimentos

Ao meu orientador, o Prof. Fernando Alvarez, pela amizade, dedicação e grande entusiasmo que mostrou com o meu trabalho.

Aos Professores do grupo de Conversão Fotovoltáica: Prof. Ivan Chambouleyron, Prof. Francisco Chagas, Prof. Leandro Tessler e Prof. David Comedi, pela amizade, e pelas muitas colaborações e discussões.

Aos colegas e amigos Marcelo Mulato, Ricardo Zanatta, Carlos Graeff, Fabio Fajardo, Ricardo Campomanes, Carla Bittencourt, Jorge Urdanivia, Johnny Vilcarromero, Marcelo Bormioli, Françoise Reis e Lucicleide Cirino, não só pelas discussões e colaborações, mas também pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Ao Prof. Manfredo Tabacniks, pelas medidas de *RBS* e conseqüentes discussões.

Aos técnicos Maria Izabel e Carlos, pelo competente apoio técnico.

A Claudia, Ercília, Lúcia e Flávia, pelos trabalhos de secretaria.

A minha namorada Gabriela, pelas correções de português e pelo constante apoio durante estes dois últimos anos.

Aos meus amigos Pimenta, Gélío, Mauro e Almeida, pelo apoio durante a realização desta dissertação.

Ao Centro de Apoio à Pesquisa (CAPES) e à Comissão de Pós Graduação do IFGW (CPG), pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma maneira colaboraram com a realização deste trabalho, muito obrigado.

# Resumo

No presente trabalho estudamos principalmente a tendência de formação de ligações homonucleares ou heteronucleares (ordem química), em ligas de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  depositadas por *RF co-sputtering* em função da quantidade de carbono e a sua correlação com as propriedades óticas, tais como a energia do *gap* e a desordem estrutural.

Para um conteúdo atômico de carbono de aproximadamente 20 %, observamos uma mudança na ligação preferencial de homonuclear para heteronuclear, tendo como consequência uma mudança repentina nas propriedades óticas. Acreditamos que esta mudança está relacionada às energias de ligação e à entropia do sistema. Os diferentes tipos de ligação foram estudados por espectroscopia de transmissão na região do infravermelho. As propriedades óticas foram estudadas através de espectroscopia de transmissão na região do visível e a desordem estrutural através de *Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)*. O conteúdo de carbono foi estimado através de medidas de *Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)*.

Continuando o estudo das consequências das ligações  $\pi$  numa rede amorfa, pesquisamos o efeito do bombardeamento iônico durante a deposição de  $a\text{-C:H}$  por *Glow Discharge*. Observamos que o bombardeamento iônico estimula a formação de ligações  $\pi$  e consequentemente muda as propriedades óticas tais como energia do *gap* e fotoluminescência.

Apresentamos nesta tese alguma informação sobre a influência dos parâmetros de deposição por *RF sputtering* sobre  $a\text{-Si:H}$  e  $a\text{-Ge:H}$ . Os parâmetros de deposição foram correlacionados com as diferentes ligações moleculares e as propriedades óticas, utilizando espectroscopias de infravermelho e visível, e *PDS*.

Por último, sugerimos um método para estimar a variação da densidade de defeitos em ligas de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  através de medidas de *PDS*.

# Abstract

In this present work, we mainly study the tendency of formation of homonuclear and heteronuclear bonds (chemical order) in  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  deposited by *RF co-sputtering*, and its correlation with optical properties, such as gap energy and structural disorder. The reason on using this deposition technique is that it permits the control of the hydrogen content while changing the carbon concentration, avoiding another parameter that could change the chemical order or disorder preferences. At 20 at. % of carbon content, we see a change in the preference bonding from homonuclear to heteronuclear, leading to a strong influence in optical properties. This change is correlated to bond energies and the system entropy. The different types of bonds were studied by IR spectroscopy. The optical properties were studied by UV-VIS spectroscopy, and the structural topology was studied by Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS). The carbon content was estimated from Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS).

Following the study of the influence of the  $\pi$  bonds, we studied the correlation between the ion bombardment during the deposition of  $\text{a-C:H}$  by Glow Discharge and the formation of  $\pi$  bonds. The ion bombardment increases the number of  $\pi$  bonds and consequently the gap energy and the photoluminescence.

In this thesis there is also some information about the influence of the RF sputtering deposition parameters on  $\text{a-Si:H}$  and  $\text{a-Ge:H}$ . The deposition parameters were correlated with bonding configuration and optical properties using IV and UV-VIS spectroscopies and PDS.

At last, we suggest a new method to estimate the variation of the defect density in  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  alloys using PDS.

## **Este trabalho deu suporte às seguintes publicações e trabalhos em fase de redação:**

- *Study of RF sputtered  $\alpha$ -Si:H and  $\alpha$ -Ge:H by Photothermal Deflection Spectroscopy*, P. I. Rovira and Alvarez, Phys. Stat. Sol. (b), **192**, 535, (1995).
- *Cathodic and anodic Glow Discharge Silicon-Carbon alloys ( $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) from  $x=0.5$  to 1: A comparative study by photoemission (UPS) and photoluminescence (PL)*, F. Alvarez, P. I. Rovira, M. Bormioli, S. Souto, L. R. Tessler and S. Camargo, J. of Non-Cryst. Sol., (a ser publicado).
- *Chemical and structural order in  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H*, P. I. Rovira and F. Alvarez, (em redação).



# ÍNDICE

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Referências</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 1. - Aplicações e propriedades óticas do a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.</b>	<b>6</b>
1.1. Algumas das aplicações da liga de a-Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> :H	6
1.2. Física dos semicondutores amorfos	8
1.2.1. Ligações moleculares	8
1.2.2. Topologia dos materiais amorfos	14
1.2.3. Estrutura eletrônica dos semicondutores amorfos	16
1.3. Referências	22
<b>Capítulo 2. - Métodos de deposição e caracterização do a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H</b>	<b>23</b>
2. 1. Métodos de deposição	23
2.1.1. Deposição por RF co-sputtering	24
2.1.2. Deposição por Glow Discharge	29
2.2. Métodos de caracterização	31
2.2.1. Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho (IR)	31
2.2.2. Espectroscopia de transmissão na região do visível	36
2.2.3. Espectroscopia por Deflecção	38
2.2.4. Fotoluminescência	42
2.2.5. Espectroscopia de fotoemissão de elétrons por luz ultravioleta	47
2.2.6. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford	49
2.3. Referências	51
<b>Capítulo 3. - Estudo da deposição de a-Si:H e a-Ge:H por rf sputtering</b>	<b>52</b>
3.1. Introdução	52
3.2. Estudo da deposição do Germânio Amorfo Hidrogenado (a-Ge:H)	55
3.3. Estudo da deposição do Silício Amorfo Hidrogenado (a-Si:H)	58
3.4. Conclusões	65
3.5. Referências	66

<b>Capítulo 4. - Ordem química e estrutural em <math>a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}</math></b>	<b>67</b>
--	-----------

4.1. Introdução	67
4.2. Crescimento e caracterização dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	71
4.3. Resultados e discussões	72
4.4. Conclusões	84
4.5. Referências	85

<b>Capítulo 5. - Estudo da fotoluminescência de carbono amorfo hidrogenado depositado por Glow Discharge sob diferentes tensões de polarização</b>	<b>88</b>
--	-----------

5.1. Introdução	88
5.2. Descrição experimental	89
5.3. Resultados e Discussões	90
5.4. Conclusões	96
5.5. Referências	97

<b>APÊNDICE I - Otimização do sistema de <i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i></b>	<b>98</b>
--	-----------

Referências	104
-------------	-----

<b>APÊNDICE II - Estimativa da evolução da densidade de defeitos usando o coeficiente de absorção no meio do gap</b>	<b>105</b>
--	------------

Referências	109
-------------	-----

# Introdução

O fim relativamente próximo das fontes energéticas não-renováveis usadas hoje em dia e os problemas que estas causam ao meio ambiente, levaram recentemente muitos países a procurar novas fontes de energia. Estas fontes deveriam ser necessariamente pouco poluentes e economicamente viáveis.

A pesquisa da produção de energia elétrica através dos ventos, marés, rios e do Sol tem sido intensificada. Tais recursos não são necessariamente pouco poluentes. Um exemplo marcante de poluição causada por uma fonte alternativa é o sistema de moinhos utilizados no aproveitamento dos ventos para a produção de energia elétrica. As pás de tais moinhos são tão grandes e barulhentas que muitas regiões dos EUA anteriormente consideradas turísticas, foram pouco a pouco perdendo os seus visitantes.

Outro tipo de poluição é a obtida na fabricação de componentes que levam à emissão de produtos secundários no meio ambiente. Este é o caso das células fotovoltaicas, onde a emissão de  $\text{CO}_2$  na obtenção do silício é considerável, como demonstram M. Goetz e outros<sup>1</sup>. O  $\text{CO}_2$  não é o único resíduo em todo o processo, pois a fabricação de um substrato (normalmente de vidro), de uma estrutura metálica para montar o conjunto, cabos de cobre para a condução elétrica, entre outros, deve ser considerada no cálculo de emissão de poluentes. Hoje em dia a produção de painéis fotovoltaicos é relativamente pequena e conseqüentemente a poluição provocada por tal produção também é reduzida. Entretanto, se no futuro a energia solar vier a tornar-se uma das nossas fontes principais de energia, a emissão de  $\text{CO}_2$  no ambiente provocada pela produção de painéis fotovoltaicos não deverá mais ser tão pequena. Pode-se considerar, portanto, de grande importância a fabricação de novos materiais onde a emissão de  $\text{CO}_2$  seja minimizada.

Neste sentido, o trabalho de M. Goetz, citado anteriormente, baseado em medições feitas em várias fábricas de células solares, demonstra que a emissão indireta de

CO<sub>2</sub> no meio ambiente<sup>1</sup> por Kw produzido é 2.9 Kg/Kw para cada célula de silício amorfo, de 125 Kg/KW para cada célula de silício policristalino e de 550 Kg/KW para cada célula de silício monocristalino. Portanto, a produção de uma célula de silício amorfo emite entre 40 e 190 vezes menos CO<sub>2</sub> do que as outras acima apontadas. Este fato já é demonstrativo da vantagem no uso de materiais amorfos para a produção em grande escala de células solares.

As energias denominadas "não-convencionais" apresentam também problemas relativos a seu alto custo. Atualmente a produção de eletricidade em grande escala através da energia solar é inviabilizada devido ao alto custo na fabricação de painéis fotovoltaicos. E-A Uken, por exemplo, demonstra através de pesquisa realizada em áreas da África do Sul pobres e com ausência de rede elétrica, que a eficiência de iluminação gerada em relação ao custo de uma simples vela de parafina é duas vezes maior à de um painel fotovoltaico<sup>2</sup>. Isto se deve ao fato dos produtos derivados de petróleo serem ainda muito baratos. O problema econômico do petróleo está em ser uma fonte esgotável. Seu preço tende portanto a subir à medida em que as reservas se esgotem. Já as fontes de energia renováveis estão baseadas em fenômenos naturais inesgotáveis, fato que lhes dá grande vantagem econômica em comparação às fontes derivadas do petróleo, entre outras.

Cada tipo de fonte não-convencional depende de condições ambientais diversas: ventos velozes para energia eólica, rios com grandes desníveis para hidroelétricas, insolação grande e pequena sazonalidade para produção fotovoltaica, etc. Deve-se pensar, portanto, na utilização de todas estas fontes ao mesmo tempo, considerando a região climática, e não em uma única, como se vê atualmente na produção de eletricidade através de fontes nucleares ou hídricas.

Em termos econômicos, encontramos mais uma vantagem no uso de semicondutores amorfos sobre os cristalinos. M. Goetz mostra que, para a produção de um KW de energia elétrica são necessários 30,5 Kg de silício na produção de células monocristalinas, e 350 gramas na produção de células amorfas. M. Goetz vai mais adiante

---

<sup>1</sup> Esta emissão é devido a reações químicas, por exemplo, para a obtenção de Si a partir de SiO<sub>2</sub>, ou reações na produção de camadas condutoras transparentes (TCO).

ao concluir que, levando em conta também a facilidade de depositar materiais amorfos em diferentes substratos (tais como: metal, vidro, plástico.) e a necessidade de depositar materiais cristalinos em substratos específicos, os materiais amorfos levam enorme vantagem com relação aos cristalinos na produção em grande escala de células solares<sup>i</sup>.

O carbeto de silício amorfo hidrogenado<sup>ii</sup> é um semicondutor que apresenta muitas propriedades interessantes para a aplicação em sistemas fotovoltaicos. No capítulo 1 veremos como esta liga pode ser usada em células solares, além de descrevermos outras aplicações na microeletrônica.

Como veremos também no capítulo 1, o carbono apresenta várias configurações de ligação diferentes. Isto faz com que as propriedades óticas do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  variem muito dependendo destas ligações.

O objetivo desta dissertação é portanto estudar a variação destas propriedades opto-eletrônicas, em função das ligações do carbono com o silício.

Não existem muitos modelos teóricos para os sistemas amorfos. Torna-se portanto necessário o uso de diversas técnicas de caracterização para entender as propriedades dos mesmos. No capítulo 2 temos uma descrição das técnicas de deposição e caracterização utilizadas neste trabalho.

Como o nosso objetivo é estudar as variações provocadas pelo carbono na rede, mesmo para baixas concentrações, primeiramente era necessário obtermos um silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) de relativa boa qualidade<sup>iii</sup>. No capítulo 3 estudamos a otimização do  $a\text{-Si:H}$  em função dos parâmetros de deposição, e comparamos os resultados com a otimização do  $a\text{-Ge:H}$ .

No capítulo 4 estudamos a evolução das propriedades óticas do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  em função de  $x$ , discutindo a relação entre ordem química (tipos de ligações moleculares) e ordem estrutural.

---

<sup>ii</sup> A denominação mais utilizada é  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , onde  $x$  indica a concentração de carbono.

<sup>iii</sup> Boa qualidade significa, como veremos no capítulo 2, baixa desordem estrutural e baixa densidade de defeitos

No capítulo 5, como complemento a esta dissertação, estudamos a fotoluminescência de carbono amorfo hidrogenado obtido por *Glow Discharge*, novamente correlacionando as diferentes ligações moleculares com as propriedades óticas do material.

## Referências

- 1 M. Goetz, 12th. European Photovoltaic Solar Energy Conference Proc., pg. 1229, Amsterdam, (1994).
- 2 E-A Uken, 12th. European Photovoltaic Solar Energy Conference Proc., pg. 2012, Amsterdam, (1994).

# Capítulo 1.

## Aplicações e propriedades óticas do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .

### 1.1. Algumas das aplicações da liga de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

*“Janelas” em células solares.* Para concentrações de carbono em torno de 50 %, a banda de energia proibida (*gap*) do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  é de aproximadamente 3 eV<sup>i</sup>. Desta maneira, um filme fino deste material é transparente à luz visível, atuando como uma “janela”. Por outro lado, a banda de energia proibida do  $a\text{-Si:H}$  é de aproximadamente 1,7 eV. Desta maneira, fabrica-se um fotodiodo onde a camada (p) é muito fina<sup>ii</sup> e de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  e a camada intrínseca é de  $a\text{-Si:H}$ . A luz só será absorvida portanto na camada intrínseca, onde a separação do par de portadores elétron/buraco é mais eficiente devido à maior distorção das bandas nesta região. Como consequência, teremos um aumento da eficiência final da célula.

*Células solares tipo TANDEM.* Como veremos no capítulo 4, a energia do *gap* do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  varia continuamente de 1,7 eV até 3 eV quando  $x$  varia de 0 a 0,5. Uma célula solar do tipo *TANDEM* consiste em várias camadas de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  com  $x$  variando de 0 até 0,5. Cada camada absorverá um comprimento de onda diferente da luz incidente, aproveitando melhor o espectro solar.

*Diodos emissores de luz (LED's).* Foi comprovado recentemente que polarizando um diodo feito de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , o mesmo apresenta luminescência azul<sup>1</sup>. Este efeito é chamado de “eletroluminescência” e pode ser usado na fabricação de *LED's* azuis, ou monitores de vídeo planos.

*Transistores de alta velocidade.* Devido ao grande *gap* do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , um diodo feito deste material pode ser polarizado com grandes tensões, sem que o nível de Fermi atinja a banda de condução da camada (n). A forte “distorção” das bandas permite que os portadores atinjam maiores velocidades.

*Transistores de alta temperatura.* Neste caso, novamente o grande *gap* do semicondutor é aproveitado, permitindo que a população da banda de condução devido à temperatura seja pequena.

---

<sup>i</sup> Esta energia varia dependendo do método de deposição, da concentração de hidrogênio, e de outros parâmetros, como veremos mais adiante.

<sup>ii</sup> Aproximadamente 500 Å



*Recobrimento duro.* Muitas vezes chamado de “*diamond like*” devido à sua dureza e devido à facilidade de deposição em grandes superfícies, o  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  é usado também como recobrimento resistente à corrosão e erosão.

## 1.2. Física dos semicondutores amorfos

### 1.2.1. Ligações moleculares

A base das propriedades dos semicondutores amorfos, e especialmente do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}_x$ , é as possíveis ligações moleculares entre os átomos componentes. Por isso achamos importante realizar uma breve descrição de como estas ligações são formadas.

Tanto o silício como o carbono são elementos da coluna quatro da tabela periódica. Isto significa que a camada de valência de ambos elementos está semi-preenchida com quatro elétrons, apresentando ao mesmo tempo quatro estados desocupados. Quando estes átomos são aproximados, eles tendem a formar ligações “covalentes”. Ou seja, um estado semi-preenchido “compartilha” o seu próprio elétron e o elétron do vizinho, ficando totalmente preenchido.

Para entender melhor como estas ligações são formadas e a topologia das mesmas, tomemos como exemplo o silício. Sabe-se que a camada de valência do silício é  $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z$ . Ou seja, um estado  $s$  completamente preenchido, dois estados  $p$  degenerados semi-preenchidos e outro estado  $p$  vazio. Com esta configuração não é possível explicar como o silício forma quatro ligações covalentes<sup>i</sup>, pois temos somente dois estados semi-preenchidos e o estado  $p_z$  completamente vazio, que não tem elétron para compartilhar. Para explicar a formação da ligação, permite-se a excitação de um elétron do estado  $s$  ao estado  $p_z^{\text{ii}}$ , obtendo como configuração  $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ .

Agora sim temos quatro estados semi-preenchidos, com os quais pode-se realizar uma combinação linear, obtendo quatro novos estados, chamados de “híbridos”:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - x + p_y + p_z \\ h_3 &= s + p_x - p_y + p_z & h_3 &= s + p_x + p_y - p_z \end{aligned} \quad (1.1)$$

Note-se que nas equações acima não foi levada em conta a normalização.

Os estados híbridos assim obtidos são chamados de  $sp^3$ , pois cada um será formado por 1/4 de um estado  $s$  e 3/4 de três estados  $p$ . Na Figura 1.1 vemos a geometria dos híbridos  $sp^3$ . A geometria dos híbridos é tetragonal, ou seja, há um ângulo de aproximadamente  $109^\circ$  entre cada orbital híbrido.

---

<sup>i</sup> Configuração tetraédrica do silício

<sup>ii</sup> Esta excitação é denominada “promoção”. Por mais que seja necessário o “gasto” de energia extra para realizar tal promoção, comprova-se no fim que esta energia é recuperada na formação final das ligações tetravalentes.

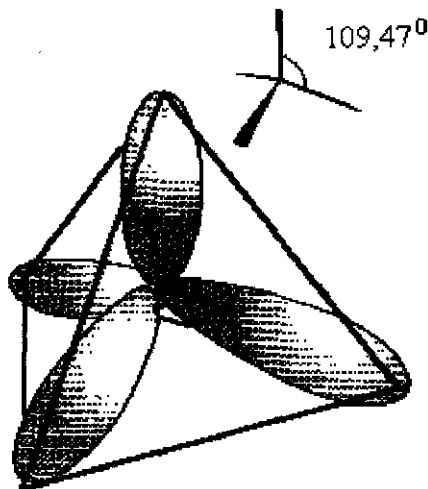


Figura 1.1.- Configuração dos estados híbridos  $sp^3$  de um átomo tetravalente

Ao aproximarmos dois átomos de silício, podemos escrever a função de onda total como a soma de duas funções híbridas do tipo  $sp^3$  descritas pelas Equações (1.1):

$$\phi_{tot} = \phi_a \pm \phi_b \quad (1.2)$$

Nesta equação não levamos em conta a normalização. Dependendo do sinal da Equação (1.2), teremos estados simétricos e antissimétricos e, levando em conta a interação elétron/elétron, o aparecimento de estados ligante e anti-ligante respectivamente<sup>2</sup> (ver Figura 1.2.). A interação eletrônica separa os níveis energéticos ligante e anti-ligante e, como resultado, temos que a energia do estado ligante é menor que a do estado híbrido  $sp^3$  (ver Figura 1.3.), sendo assim beneficiada a ligação de dois átomos de silício<sup>2</sup>.

Quatro elétrons de valência formam então quatro estados híbridos, os quais permitem a ligação de um átomo de silício com quatro vizinhos, e então dizemos que a coordenação do silício será quatro. Este tipo de ligação é denominada “sigma” ( $\sigma$ ).

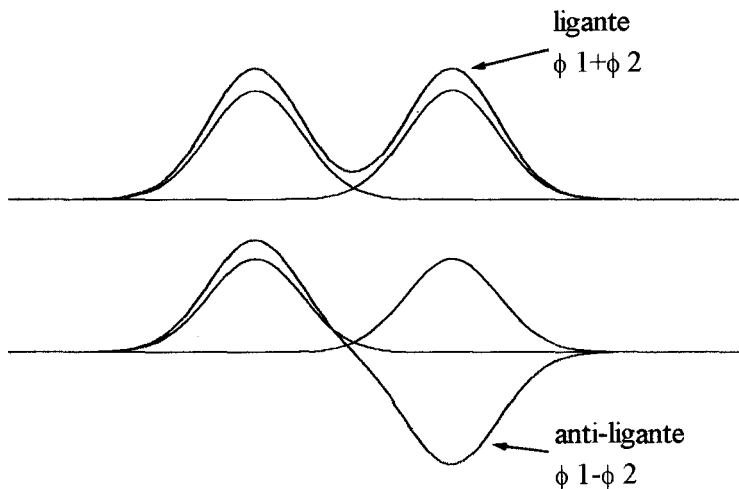


Figura 1.2. - Estados ligantes e anti-ligantes do silício.

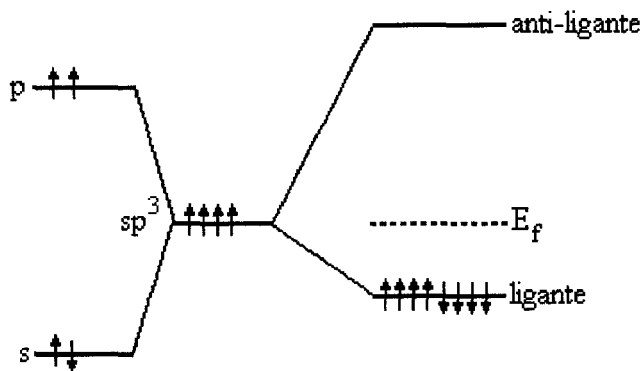


Figura 1.3. - Configuração energética dos estados moleculares híbridos do silício. Observe que a energia do estado ligante obtido é menor que a energia do estado híbrido  $sp^3$ .

Para o carbono, encontramos na natureza não somente carbono tetraédrico (diamante), mas também carbono ligado de forma planar (grafito) e até linear (alguns

polímeros e gases). A ocupação da última camada deste elemento é idêntica à do silício. Porém é preenchida uma camada a menos do que no silício:  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ .

Toda a discussão anterior na obtenção dos estados ligantes e anti-ligantes é também válida para o caso do carbono. Porém, além da ligação  $\sigma$  descrita anteriormente, é possível neste elemento a ligação molecular tipo  $\sigma$ - $\pi$ . Os orbitais híbridos formados para obter ligações  $\sigma$ - $\pi$  são:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + \sqrt{2}p_y \\ h_2 &= s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \\ h_3 &= s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \end{aligned} \tag{1.3}$$

$$h_4 = p_z.$$

Estes orbitais foram obtidos simplesmente por combinação linear das funções de onda da camada de valência com promoção de um elétron. Os mesmos são chamados de  $sp^2$ , devido à participação de um orbital  $s$  e dois orbitais  $p$  na formação de cada um deles. A Figura 1.4 mostra a geometria dos orbitais híbridos  $sp^2$ .

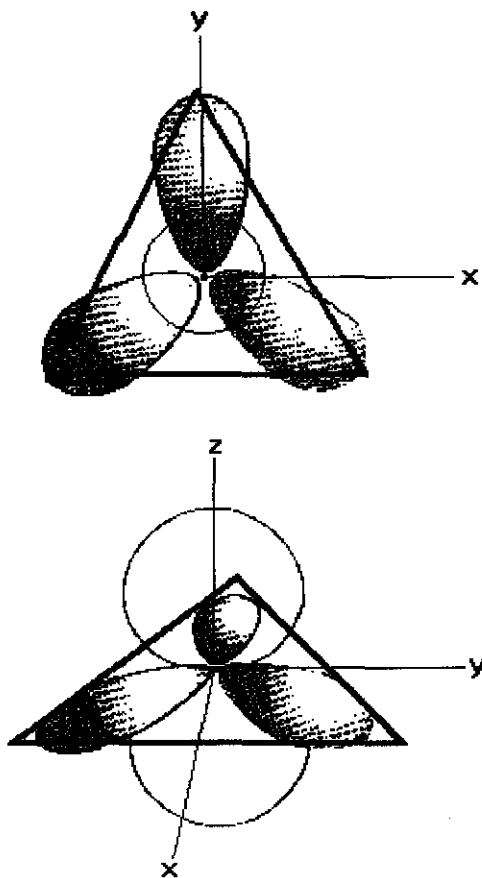


Figura 1.4. - Orbitais  $sp^2$  formados pela combinação de um orbital  $s$  com dois orbitais  $p$ . O ângulo entre os híbridos vizinhos é de  $120^\circ$ . O orbital não-hibridizado é perpendicular ao plano no qual descansam os híbridos.

Ao aproximarmos dois átomos também se formarão um estado ligante e outro anti-ligante, devido à interação entre os elétrons. O estado  $\pi$  será formado pela superposição dos orbitais  $p_z$  da Figura 1.4. O estado  $\sigma$  será formado pela superposição dos estados  $sp^2$ . O estado ligante será novamente favorecido energeticamente, só que a separação entre o estado ligante e anti-ligante dos estados  $\pi$  será menor que a dos estados  $\sigma$ , pois a interação eletrônica é mais débil<sup>i</sup>.

O carbono apresenta ainda uma terceira forma de se ligar, onde forma híbridos  $sp$ , descritos por

---

<sup>i</sup> Esta menor interação pode ser entendida intuitivamente ao observarmos a Figura 1.4. Se aproximarmos dois átomos com esta hibridização, veremos que a superposição dos orbitais  $p_z$  é menor que a dos orbitais  $sp^2$ .

$$h_1 = s + p_z$$

$$h_2 = s - p_z$$

$$h_3 = p_x$$

$$h_4 = p_y$$

$$(1.4)$$

Ao aproximarmos dois átomos de carbono com esta configuração, os mesmos formarão uma ligação  $\sigma$  com um par de orbitais  $sp$  e duas ligações  $\pi$  com os estados  $p_x$  e  $p_y$  que não participam da formação dos híbridos  $sp$ . A Figura 1.5. mostra como é a configuração espacial das ligações formadas.

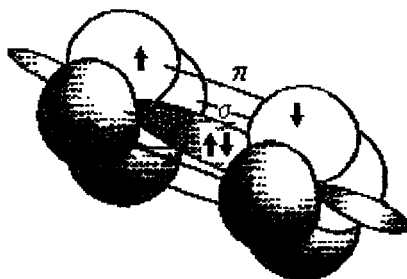


Figura 1.5. - Esquema da ligação molecular entre dois átomos de carbono com hibridização  $sp$ .

Resumindo, temos que o carbono pode ter ligações tetraédricas chamadas de  $\sigma$ , configuração na qual terá número de coordenação igual a quatro (pode ligar-se com quatro átomos ao mesmo tempo), ou pode ter ligações planares chamadas de  $\sigma$ - $\pi$ , na qual a coordenação será três (pode ligar-se a três átomos), ou ainda ligações lineares do tipo  $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ , com coordenação igual a dois ( pode ligar-se a dois átomos)<sup>i</sup>.

Ainda não existe uma explicação muito clara de porque não somente o silício, como os seguintes elementos da coluna 4 da tabela periódica<sup>ii</sup>, não formam ligações do tipo  $\pi$ . Supõe-se, entretanto, que por terem estes elementos mais camadas internas preenchidas, ao aproximarmos dois híbridos  $sp^2$ , a superposição dos estados  $p_z$  é muito pequena para formar uma ligação  $\pi$ <sup>3</sup>.

Estas ligações moleculares serão as responsáveis das propriedades opto-eletrônicas do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ . Na seção 1.3.3. veremos qual é a relação entre as ligações moleculares e as

<sup>i</sup> A representação destas ligações é respectivamente C-C, C=C e C≡C.

<sup>ii</sup> Ge, e Pb Sn.

características semicondutoras destes materiais. Mas antes disto, é importante descrevermos a estrutura geométrica de um material amorfo, pois as propriedades optoeletrônicas também dependerão da topologia.

### 1.2.2. Topologia dos materiais amorfos

As distâncias e os ângulos entre as posições dos átomos que compõem o material amorfo não são estritamente conservadas (ver Figura 1.6.), havendo pequenas variações que implicam em propriedades físicas bastante diferentes das dos materiais cristalinos. A diferença fundamental entre um semiconductor amorfo e um cristalino é a perda da ordem estrutural a longo alcance que ocorre no primeiro.

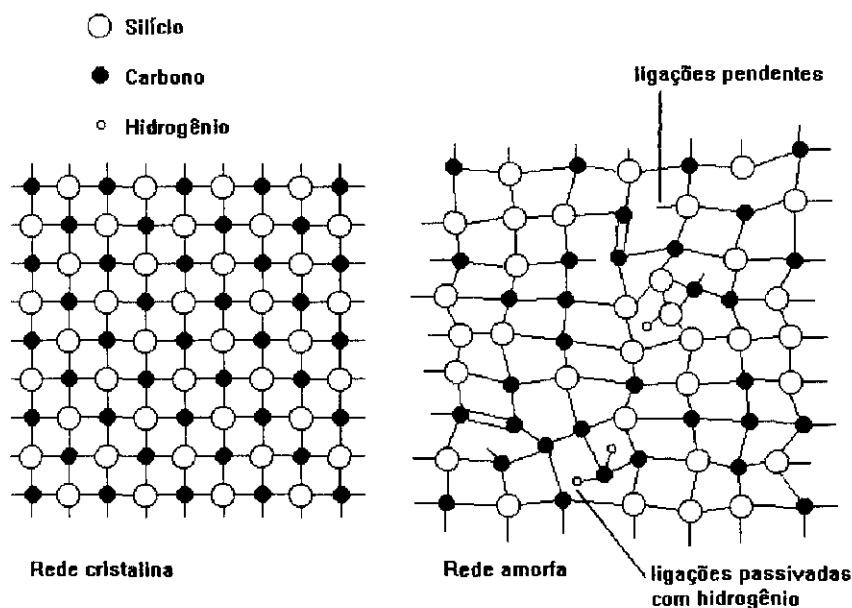


Figura 1.6. - Representação em duas dimensões de um cristal de carbeto de silício e de um carbeto de silício amorfo hidrogenado.

Na Figura 1.7. vemos a distribuição de vizinhos em função da distância entre eles<sup>1</sup>. Vemos que nos amorfos há uma ordem relativa a curto alcance que, no entanto, é perdida

<sup>1</sup> Esta função é conhecida como *Radial Distribution Function (RDF)*.



a longo alcance. Esperamos, portanto, que as propriedades físicas explicadas pela ordem de curto alcance nos cristais se conservem nos materiais amorfos, enquanto que as propriedades explicadas pelo longo alcance sejam diferentes.

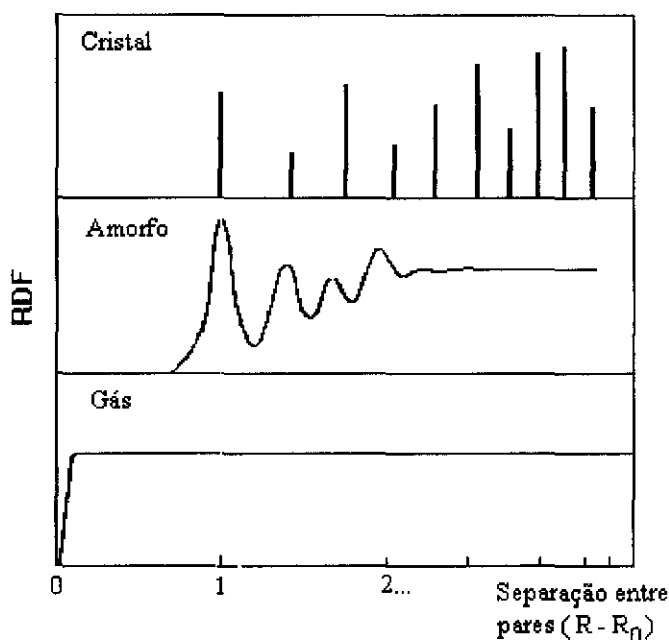


Figura 1.7. - Esquema da função-distribuição atômica (RDF) em função da separação interatômica num material cristalino, num amorfo, e num gás<sup>2</sup>. Observe-se como para pequenas distâncias o amorfo mantém uma certa ordem, coincidindo com o cristal, e para distâncias maiores a distribuição de vizinhos é randômica, como num gás.

O modelo adotado para uma rede amorfa é denominado *continuous random network*, e foi proposto por Zachariasen em 1932<sup>4</sup>. Este modelo consiste numa rede aleatória com um número máximo de ligações por átomo dado pela "coordenação", descrita na seção anterior (ver Figura 1.6.).

A topologia de um cristal obriga cada átomo a se ligar segundo uma regra fixa. Por exemplo, no caso do silício são formados os orbitais  $sp^3$  e todos os átomos ligam-se tetraedricamente. No caso do carbono temos duas possibilidades: ou os átomos arranjam-

se por orbitais  $sp^3$  (tetraedricamente: diamante) ou arranjam-se seguindo a orientação imposta pelos orbitais  $sp^2$  (planarmente: grafite). Já num material amorfo, não existe nenhuma topologia preferencial a ser seguida, existindo, portanto, a possibilidade do carbono formar ligações do tipo diamante, grafiticas, ou mesmo ligações lineares do tipo  $sp$  na mesma rede. Também existe a possibilidade de ficar um orbital vacante, como mostra a Figura 1.6.

Estas possíveis ligações são as responsáveis pela distribuição da densidade de estados eletrônicos de um semiconductor amorfo, que por sua vez é a responsável pelas propriedades opto-eletrônicas nas quais estamos interessados. A seguir, descreveremos qual é a distribuição da densidade de estados num semiconductor amorfo.

### 1.2.3. Estrutura eletrônica dos semicondutores amorfos

Num cristal, os estados eletrônicos são descritos por uma função de *Bloch*, periódica em todo o espaço e com um número quântico  $k$  muito bem definido, o qual deve ser conservado. Isto se deve ao fato de termos um potencial cristalino periódico, o que permite que a equação de Schrödinger apresente tal solução. Podemos então descrever as bandas de energia pela relação de dispersão  $E(k)$ . Estas soluções, porém, não se aplicam para um semiconductor amorfo, já que o potencial não é periódico. O espalhamento provocado pela desordem faz com que a função perca rapidamente o número quântico  $k$ , perdendo a coerência em menos de dois distanciamentos atômicos<sup>2</sup>.

A perda da conservação de  $k$  muda, em grande parte, a descrição dos estados eletrônicos. Temos que as bandas não podem mais ser descritas por uma relação de dispersão  $E(k)$ , mas pela distribuição de densidade de estados  $N(E)$ . A distribuição da densidade de estados provém de um cálculo do tipo *Tight-binding* a partir dos estados ligantes e anti-ligantes descritos na seção 1.2.1. Obtêm-se no fim uma banda de valência e uma banda de condução, separadas por uma faixa de energias proibidas (*gap*). Este tipo de cálculo baseia-se em escrever uma hamiltoniana que é uma combinação linear de potenciais entre os primeiros vizinhos. Ou seja, contém informação sobre a ordem a curto alcance, mas não da ordem a longo alcance. Aplica-se portanto igualmente a materiais amorfos e cristalinos.

A variação nas energias de ligação devido à desordem, levará a uma variação nos potenciais que resultarão no alargamento da bordas das bandas. Finalmente, a desordem reduz a mobilidade de portadores, devido ao espalhamento sofrido pelos mesmos. Isto terá como consequência a definição de *estados estendidos* e *estados localizados*

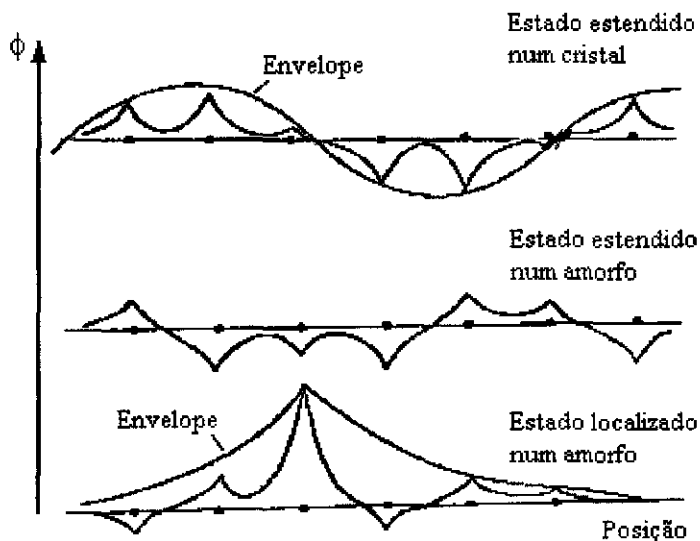


Figura 1.8. - Funções de onda de estados estendidos e estados localizados.

O modelo de estados estendidos e localizados mais aceito hoje em dia para os semicondutores amorfos é o proposto por Anderson. Anderson define os estados localizados como aqueles que podem ser descritos por um “envelope” exponencial, com um comprimento de localização menor que as dimensões do sólido (ver Figura 1.8.), enquanto os estados estendidos apresentariam um comprimento de localização maior do que as dimensões do sólido<sup>6</sup>. Ambos estados são separados por uma energia definida como “borda de mobilidade” ( $E_c$ ). Acima desta energia, os estados são estendidos. A densidade de estados acima de  $E_c$  (estados estendidos) seria então igual à de um material cristalino<sup>6</sup>. Na Figura 1.9. vemos a reprodução da banda de condução mostrando a energia  $E_c$ .

Como as bandas da banda de condução e da banda de valência não são bem definidas num semicondutor amorfo, torna-se difícil definir qual é o valor da energia do *gap*. A definição mais usada é a definição do *gap de Tauc*. A hipótese deste modelo é que a absorção para energias maiores que  $E_c$  terá o mesmo comportamento que num cristalino, dado por

$$(\alpha h\nu\eta)^{1/2} = B^{1/2} (h\nu - E_{Tauc}) \quad (1.5)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton absorvido,  $\eta$  é o índice de refração e  $B$  é uma constante<sup>1</sup>. Através de medidas de espectroscopia de transmissão no visível é então possível a obtenção de  $E_{Tauc}$ . Este procedimento será descrito no capítulo 2.

Descreveremos na continuação como é a distribuição da densidade de estados abaixo da energia  $E_c$  (estados localizados).



Figura 1.9. - "Borda de mobilidade" separando os estados localizados dos estados estendidos.

<sup>1</sup> Esta constante muitas vezes é relacionada com a desordem estrutural da rede. Mas não discutiremos neste trabalho a dependência de  $B$ .



Figura 1.10. - Densidade de estados de um semicondutor amorfo.

Através de medidas de absorção de alta precisão obtêm-se que para energias pouco menores à energia do *gap*, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) apresenta um comportamento exponencial com a energia, e pode ser escrito como

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad (1.6)$$

Onde  $h\nu$  é a energia do fóton absorvido, e  $E_0$  é um parâmetro experimental denominado *energia de Urbach*<sup>5</sup>.

Existem vários modelos que tentam explicar o comportamento exponencial da absorção abaixo do *gap*<sup>6</sup>. Mas qualquer que seja o modelo, o comportamento exponencial de  $\alpha$  indicaria que a densidade de estados na borda das bandas de valência e condução também devem ser exponenciais, pois a relação entre  $\alpha$  e estas densidades é dada por

$$\alpha \approx \int N(\varepsilon) N(\varepsilon + h\nu) d\varepsilon \quad (1.7)$$

onde  $N(\varepsilon)$  e  $N(\varepsilon + h\nu)$  são respectivamente a densidade de estados do estado inicial e final do elétron que participa da transição, e  $h\nu$  é a energia do fóton absorvido.

Na Figura 1.10 está representada a densidade de estados para um semicondutor amorfo. Os estados destas bordas (usualmente denominadas “caudas”) seriam estados localizados, provenientes de flutuações provocadas pela desordem topológica da rede.

Desta maneira,  $E_0$  tem uma dependência direta com a desordem estrutural da rede amorfa. Quanto maior for a desordem, maior será o alargamento da densidade de estados

para dentro do *gap* e portanto maior será  $E_0$ . Realizando medidas de absorção de alta precisão<sup>i</sup>, é possível sabermos qual é o grau de desordem topológico da rede.

Como pode ser visto na Figura 1.6., numa rede amorfa é possível que um átomo se ligue sem usar todos os seus orbitais, ficando com um ou mais orbitais livres, ao que denominamos "ligação pendente" (*dangling bond*). Isto implica num estado com energia equivalente à do híbrido  $sp^3$  ou  $sp^2$ , e que aparece dentro da região proibida, como indica a Figura 1.10. Como a função de onda dada por este estado é localizada, uma ligação pendente é sempre classificada como "defeito", já que um elétron de condução pode transitar para este estado, mediante uma transição radiativa<sup>ii</sup> ou não radiativa. É justamente aqui que o hidrogênio, ao qual não fizemos referência até o momento, ganha importância. Este átomo pode se ligar nestas ligações pendentes, "passivando" as mesmas e reduzindo a densidade de defeitos. No capítulo 3 descreveremos com mais detalhe os efeitos do hidrogênio nas propriedades dos materiais amorfos.

Usando técnicas espectroscópicas muito sensíveis, é possível medir coeficientes de absorção da ordem de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , podendo obter informação sobre os defeitos, ou "*dangling bonds*".

Ainda não existe uma teoria bem definida para a obtenção dos defeitos pelo uso do espectro de absorção para baixas energias, discutiremos então cada caso em particular no decorrer das análises e conclusões.

Na Figura 1.11. vemos um espectro de absorção de um semiconductor amorfo com a identificação das diferentes transições descritas anteriormente.

---

<sup>i</sup> Por exemplo: *Photothermal Deflection Spectroscopy*.

<sup>ii</sup> Fotoluminescência

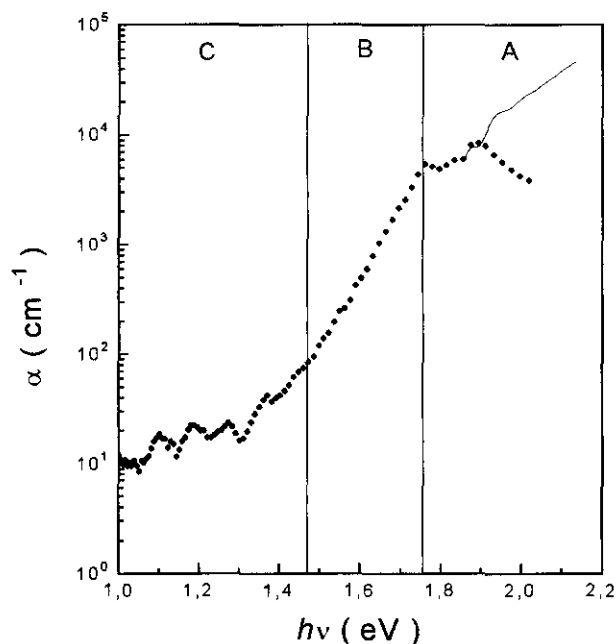


Figura 1.11. - Espectro de absorção de um semicondutor amorfo, mostrando as diferentes transições: Região A: estados estendidos a estados estendidos. Região B: estados localizados devido à desordem a estados estendidos. Região C: estados localizados devido a ligações pendentes a estados estendidos.

Como vimos neste capítulo, as ligações moleculares são as responsáveis pela desordem estrutural e pelas propriedades óticas dos materiais amorfos. No caso do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$  estas ligações podem adotar diferentes configurações, torna-se muito importante estudar quais são as ligações preferenciais dos átomos constituintes, o que será o assunto principal deste trabalho, a ser discutido no capítulo 4.

### 1.3. Referências

- 1 F. Alvarez, H. L. Fragnito and I. Chambouleyron, J. of Appl. Phys., **63**, 244, (1988).
- 2 R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, ed. by Cambridge University Press, (1991).
- 3 J. Robertson, Adv. in Phys., **35**, 317, (1986).
- 4 W. H. Zachariansen, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841, (1932).
- 5 F Urbach, Phys. Rev., **92**, 1324, (1953).
- 6 N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, ed. by Clarendon Press, (1979).



## Capítulo 2.

# Métodos de deposição e caracterização do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

## 2. 1. Métodos de deposição

O método mais usado para a obtenção de semicondutores amorfos é a condensação da fase gasosa do material a ser depositado. O material solidifica-se, porém num estado chamado de *metaestável*, pois os átomos constituintes não tiveram tempo suficiente para se acomodarem numa posição de menor energia<sup>i</sup>. Quando se deseja depositar filmes finos, esta técnica não permite o controle de algumas das propriedades do filme. Existem, portanto, outras técnicas para a obtenção de filmes finos amorfos. Estas técnicas são em geral assistidas por um plasma. A atmosfera da câmara onde as amostras estão sendo depositadas é uma composição de gases, e o livre caminho médio dos átomos é pequeno, fazendo com que os constituintes do filme atinjam o substrato em diferentes direções<sup>ii</sup>. Este processo e o uso de baixas temperaturas de substrato<sup>iii</sup> faz com que os átomos formadores do filme se organizem num estado metaestável, formando assim uma estrutura amorfa.

A técnica mais usada hoje e que permite a obtenção de semicondutores amorfos com desordem estrutural pequena e baixa densidade de defeitos, é o *Glow Discharge (GD)*. Esta técnica encontra-se no grupo chamado *Chemical Vapor Deposition (CVD)*, pois, como veremos na seção 2.2.2., o processo de obtenção dos constituintes do filme envolve reações químicas. Este método, entretanto, não permite o controle da hidrogenação da amostra, pois geralmente as fontes utilizadas para o material a ser depositado são gases hidrogenados<sup>iv</sup>. Existem outros métodos onde se pode controlar a taxa de hidrogênio, como no caso de *RF sputtering*, o qual será discutido na próxima seção.

---

<sup>i</sup> Este estado de menor energia seria o estado cristalino do material.

<sup>ii</sup> Por este motivo, o sistema de *rf sputtering* é muito usado na preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura. Pois a deposição aleatória dos átomos sobre a superfície é mais homogênea que, por exemplo, a deposição por evaporação, evitando assim o efeito de “sombreamento”.

<sup>iii</sup>  $25\text{ }^{\circ}\text{C} < T_S < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

<sup>iv</sup> Por exemplo, para a deposição de silício amorfo utiliza-se o gás silano ( $\text{SiH}_4$ ).

### 2.1.1. Deposição por *RF co-sputtering*

O princípio básico da deposição por *sputtering* é o bombardeamento de um alvo sólido com íons inertes extraídos de um plasma e acelerados por um campo elétrico. O material arrancado do alvo deposita-se sobre substratos, que se encontram no lado oposto ao alvo. Devido ao processo de obtenção dos precursores do filme ser um processo físico, este método encontra-se no grupo de *Physical Vapor Deposition (PVD)*.

Pode-se criar um plasma de um gás inerte<sup>i</sup> de duas maneiras diferentes: *DC* ou *Radio Frequency (RF)*. No método *DC*, simplesmente aplica-se uma tensão *DC* entre o alvo e o porta-substrato. Cria-se, assim, uma corrente dentro do gás devido aos átomos ionizados por raios cósmicos, aumentando a probabilidade de colisão entre as moléculas, provocando conseqüentemente a ionização de um número maior de átomos. Polarizando o alvo negativamente, este será bombardeado pelos íons, arrancando o material desejado.

Entretanto, a polarização do alvo só ocorrerá se o mesmo for condutor. Um isolante será bombardeado durante algum tempo, ficando finalmente carregado positivamente, e criando uma blindagem estacionária que evitará o bombardeamento iônico (como um capacitor). A solução para este problema é o uso de uma tensão de rádio-frequência (*RF*). Neste método, o alvo é conectado a uma fonte de *RF* de 13,5 MHz<sup>ii</sup>. As moléculas ionizadas de Argônio e os elétrons oscilam, a probabilidade de colisão entre os elétrons e os átomos aumenta e o plasma é auto-sustentado. Para entender como o alvo é polarizado negativamente evitando a blindagem iônica, devemos nos reportar às primeiras oscilações da rádio-frequência, esquematizadas na Figura 2.1.

Na primeira oscilação positiva, o alvo será carregado negativamente. Quando a voltagem *RF* começar a descer para valores negativos, o alvo será bombardeado por íons, que irão neutralizando a superfície. Como a massa dos íons de Ar é aproximadamente setenta mil vezes maior que a dos elétrons, a velocidade atingida pelos íons antes de colidir será aproximadamente trezentas vezes menor que a dos elétrons<sup>iii</sup>. Quando a rádio-frequência entrar na próxima oscilação positiva, os íons não terão conseguido neutralizar completamente o alvo, onde restará assim uma carga negativa. Por este motivo, utiliza-se uma frequência da ordem de megahertz, pois nesta ordem os íons não têm tempo suficiente para neutralizarem o alvo. Ao cabo de algumas oscilações, a carga negativa acumulada no alvo conseguirá repelir os elétrons, atingindo um estado de polarização

---

<sup>i</sup> O mais usado, e que é usado no nosso sistema, é o Argônio.

<sup>ii</sup> Este valor é o padrão para uso em pesquisa científica. Outras frequências são proibidas para evitar interferências com as ondas de rádio utilizadas na telecomunicação.

<sup>iii</sup> Esta estimativa é baseada na suposição de que a energia cinética transmitida pelo campo elétrico é a mesma tanto para os prótons com para os elétrons.

estacionário a uma tensão negativa chamada de "autopolarização", ou *self bias*. Os íons serão, então, acelerados contra o alvo, atraídos pela autopolarização e sem o perigo de provocar uma blindagem positiva.

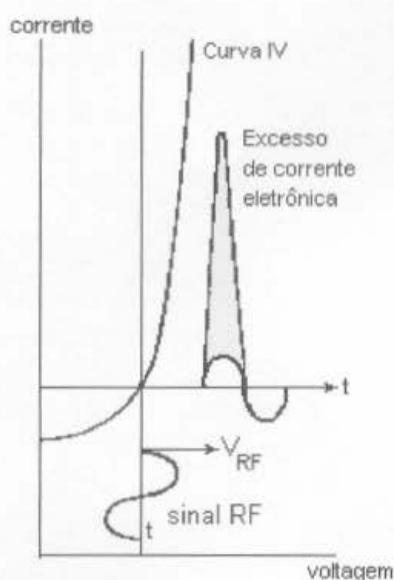


Figura 2.1. - Esquema mostrando a autopolarização de um alvo isolante mediante o uso de uma rádio-freqüência<sup>1</sup>.

Veremos no capítulo 3, ao estudarmos a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades estruturais dos filmes, que a autopolarização é um dos parâmetros mais importantes durante a deposição por *RF sputtering*.

É possível a introdução de outros gases, além do Ar, dentro da câmara. Como exemplo, temos o hidrogênio para passivar defeitos; gases dopantes e gases para formar ligas. É possível também bombardear diferentes sólidos simultaneamente, caracterizando-se o processo conhecido como *co-sputtering*. Na Figura 2.2. vemos um esquema do sistema de *RF sputtering* disponível em nosso laboratório. O sistema é da marca "Leybold-Heraeus" e possui uma câmara de deposição com volume total de aproximadamente dez litros. Este sistema consta de dois porta-substratos e dois cátodos para colocação dos alvos, permitindo duas montagens separadas sem necessidade de abrir a câmara e quebrar o vácuo. Não é possível, porém, realizar duas deposições simultâneas.

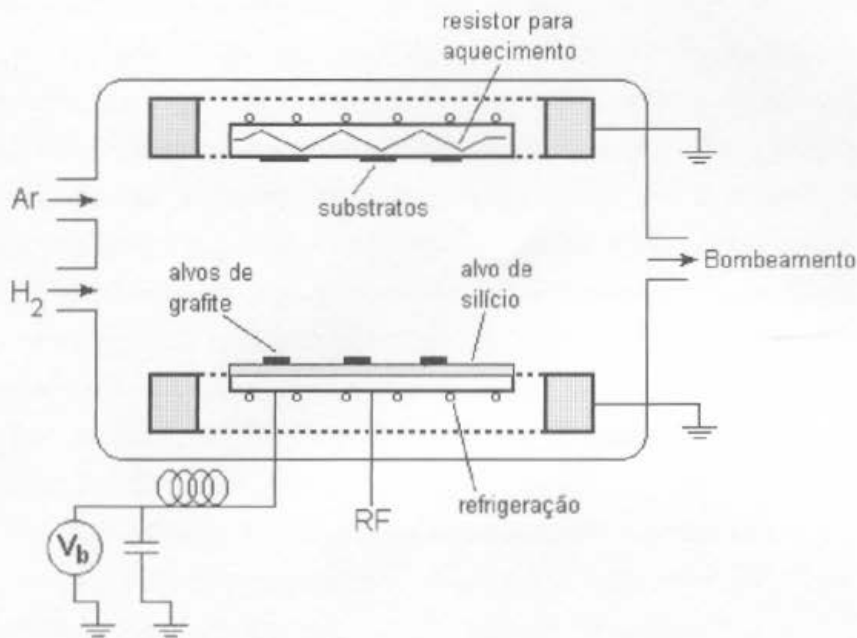


Figura 2.2. - Esquema de um sistema de deposição por *RF sputtering*.

A seguir, discutiremos cada um dos parâmetros de deposição controláveis do sistema de *RF co-sputtering*.

i) *Pressão de base*. É a pressão no interior da câmara anterior à deposição. É importante que esta seja a menor possível para evitar contaminação com gases, água e partículas que compõem a atmosfera. O vácuo é obtido através de uma bomba turbomolecular da marca “Leybold-Heraeus”, ligada em série a uma bomba mecânica rotativa que realiza o pré-vácuo. Nos primeiros trinta minutos de evacuação, a câmara e a bomba turbomolecular são aquecidas por meio de fitas resistivas, provocando a degasagem das paredes internas, atingindo assim pressões inferiores após o resfriamento da câmara. Nosso sistema atinge atualmente uma pressão de base de aproximadamente  $10^{-6}$  mbar.

ii) *Pressão de trabalho*. É a pressão durante a deposição. Esta é mantida constante por meio de uma válvula eletromagnética controlada por um medidor de vácuo do tipo *Penning*. A pressão de trabalho é a soma das pressões parciais de cada gás componente da atmosfera da câmara, sendo praticamente igual à pressão parcial de Argônio, pois este representa entre 90 e 95 % do total da atmosfera interna. A variação da pressão de plasma faz variar também a autopolarização, pois o estado estacionário no equilíbrio das correntes iônica e eletrônica do plasma muda dependendo da pressão. Neste trabalho, a pressão de

plasma foi mantida constante em torno de  $10^{-2}$  mBar. A escolha desta pressão será discutida na seção 3.1.1.

iii) *Autopolarização*. Será a responsável pela maior ou menor energia de bombardeamento do alvo por íons. Para um tipo de gás, pressão e geometria da câmara fixos, a autopolarização ( $V_b$ ) será proporcional à potência da rádio-freqüência<sup>1</sup>. Um aumento de  $V_b$  provocará um aumento na quantidade de átomos arrancados do alvo. Como resultado imediato, ocorrerá um aumento na taxa de deposição. Por outro lado, o bombardeamento do alvo provocará a emissão de outras partículas, tais como elétrons secundários<sup>1</sup> (ver Figura 3.3.). Deste modo, um aumento na autopolarização resultará num aumento no bombardeamento do substrato por elétrons secundários, íons refletidos e átomos do alvo mais energéticos, influenciando a estrutura final da amostra. Este processo será discutido com mais detalhe no capítulo 3, onde estudaremos as mudanças nas propriedades estruturais dos filmes em função de  $V_b$ .

A autopolarização é medida por um voltímetro conectado a um circuito RC ligado em série com o alvo, como mostra a Figura 2.2. O circuito RC filtra a rádio-freqüência permitindo a medida de  $V_b$ .

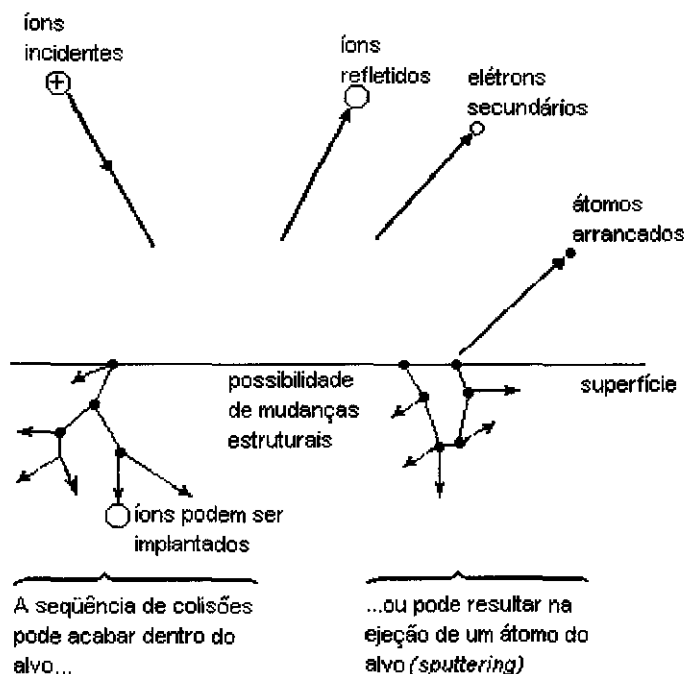


Figura 3.3. - Interação dos íons com a superfície do alvo.

iv) *Temperatura do substrato.* Os substratos podem ser aquecidos e mantidos a uma temperatura fixa através de uma resistência e um termopar. A temperatura do substrato é um parâmetro muito importante, já que é a responsável pela mobilidade das partículas precursoras do filme. Quanto maior a mobilidade, maior a possibilidade das partículas se arranjamem, diminuindo a princípio a desordem estrutural. Por outro lado, um aumento excessivo da temperatura pode levar à remoção do hidrogênio, criando defeitos e conseqüentemente desordem. No capítulo 3 voltaremos a discutir a influência da temperatura na deposição de filmes amorfos por *RF sputtering*.

v) *Pressão parcial de hidrogênio.* Esta determinará, junto com a temperatura do substrato, a hidrogenação da amostra. É controlada por um fluxômetro de massa colocado na linha do  $H_2$  e mantendo-se um fluxo constante do gás. No próximo capítulo discutiremos a variação das propriedades estruturais do material em função da pressão parcial de  $H_2$ .

vi) *Geometria da câmara.* Dependendo da geometria da câmara de deposição, o plasma assumirá uma estrutura diferente, resultando em distintas energias dos íons e fragmentos arrancados do alvo. Em nosso caso, a geometria da câmara foi mantida constante. A distância entre o alvo e os substratos foi de aproximadamente 10 cm. Os substratos foram colocados o mais próximo possível do centro do porta-substrato, evitando assim distorções do plasma devido a efeitos de borda.

vii) *Relação entre as áreas dos alvos.* Como falamos anteriormente, é possível o bombardeamento de dois alvos sólidos ao mesmo tempo (*co-sputtering*). No presente trabalho, depositamos ligas de carbeto de silício amorfo hidrogenado com diferentes concentrações de carbono ( $a-Si_{1-x}C_xH$ ), utilizando um alvo de grafito de aproximadamente 7,5 cm de diâmetro e pedaços de silício cristalino colocados sobre o alvo de grafito. A concentração de carbono pode ser estimada pela relação entre as áreas dos alvos, através da equação

$$y = \frac{Y_C A_C}{Y_C A_C + Y_{Si} A_{Si}} \quad (2.1)$$

Onde  $Y_C$  e  $Y_{Si}$  são os *yields* e  $A_C$  e  $A_{Si}$  as áreas dos alvos de carbono e silício respectivamente. *Yield* é a taxa de aproveitamento ao bombardear um alvo com um determinado átomo, no caso o Argônio, com uma determinada energia. Mais concretamente, *yield* é o número de átomos arrancados por íon incidente. Este valor dependerá principalmente do material bombardeado e da massa do íon incidente. No caso

do uso de Argônio para bombardear C e Si, temos  $Y_C = 0,12$  e  $Y_{Si} = 0,5$  respectivamente<sup>2</sup>.

viii) *Substratos utilizados*. Ao contrário dos materiais cristalinos, os materiais amorfos podem ser depositados sobre vários tipos de substrato. Esta propriedade permite-nos escolher o substrato adequado para cada tipo de caracterização a ser realizada. O tipo de substrato adequado a cada tipo de caracterização será apresentado na seção 2.2, ao discutirmos as caracterizações realizadas.

### 2.1.2. Deposição por *Glow Discharge*

Embora este trabalho não esteja diretamente envolvido na deposição de materiais amorfos por *Glow Discharge*, apresenta resultados de medidas feitas em amostras crescidas por este método. Julgamos portanto necessária, uma breve descrição do mesmo.

A deposição por *Glow Discharge* utiliza gases para a obtenção dos elementos componentes do filme. Cria-se uma atmosfera do gás-fonte<sup>i</sup>, e cria-se um plasma através de uma rádio-frequência (RF). Este plasma está formado não somente por íons, mas também por radicais<sup>ii</sup>, os quais serão os precursores do filme. Como não existe um alvo isolante (como no caso do *rf-sputtering*), para obter a autopolarização é necessário que os tamanhos do cátodo e o ânodo sejam diferentes, criando assim um campo elétrico assimétrico e polarizando o cátodo a uma tensão negativa<sup>1</sup>.

Os parâmetros de deposição controláveis são praticamente os mesmos que os de *RF sputtering*: pressão de base, pressão de deposição, temperatura do substrato, geometria da câmara. Porém a estimativa da concentração de um certo componente numa liga é feita pela relação entre a pressão parcial do gás-fonte do mesmo e a pressão total, ao invés da relação entre as áreas dos alvos (ver seção anterior).

---

<sup>i</sup> No trabalho descrito no capítulo 5 foi utilizado metano ( $CH_4$ ) para a obtenção de a-C:H.

<sup>ii</sup> No caso do metano, teremos radicais  $CH_n$ , com  $n = 0, 1, 2$ , e  $3$ .

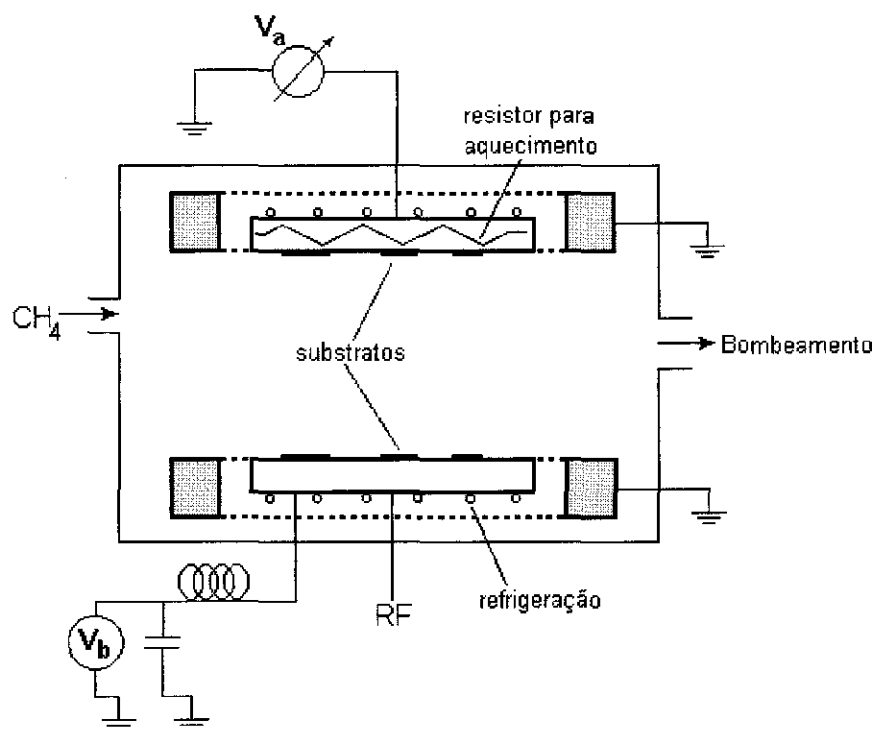


Figura 2.4. - Esquema do sistema de *Glow Discharge*.



## 2.2. Métodos de caracterização

A falta de modelos teóricos adequados para descrever os fenômenos observados num semicondutor amorfo resulta na necessidade de usar um número grande de técnicas de caracterização a fim de entender as suas propriedades óticas e eletrônicas. Neste trabalho, nos restringimos ao estudo das propriedades estruturais, químicas e óticas, as quais serão descritas aqui junto com as técnicas de medida.

### 2.2.1. Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho (IR)

Esta técnica será utilizada para sabermos quais são as ligações moleculares presentes nos filmes estudados. Será de extrema importância no capítulo 4 para estudar a preferência de ligação dos átomos de silício e carbono. Será utilizada também para determinar a concentração de hidrogênio ligado no filme. Isto nos permitirá estabelecer concentrações ideais de hidrogênio (capítulo 3). A seguir, descreveremos a relação entre a espectroscopia de transmissão no infravermelho e as ligações moleculares.

A energia potencial entre dois átomos de uma molécula diatômica pode ser representada grosseiramente por uma parábola, como se vê na Figura 2.5. Porém, uma aproximação mais adequada é a "Energia Potencial de Morse"<sup>3</sup>, dada por

$$V = hcD_e \left\{ 1 - e^{-a(R-R_e)} \right\}^2 \quad (2.2)$$

onde  $D_e$  é a profundidade do poço, e

$$a = \left( \frac{\mu}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \times \omega, \quad (2.3)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida do conjunto,  $\omega = \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ , e  $k$  é um parâmetro análogo à constante de mola de um oscilador harmônico.

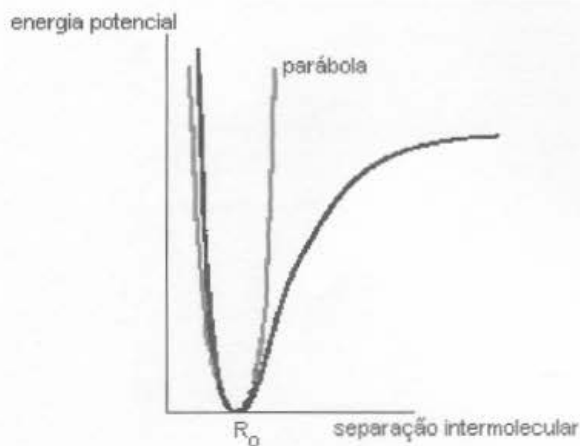


Figura 2.5. - Representação da energia potencial entre dois átomos em função da distância entre os mesmos.

Resolvendo a equação de Shrödinger para este potencial, os níveis energéticos permitidos obtidos são da forma

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega}{2\pi c} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{a^2 h}{4\mu\pi c}, \quad (2.4)$$

com  $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\max}$ . Onde  $v_{\max}$  é o valor de  $v$  para o qual  $E_v$  tende ao topo do poço de potencial (ver Figura 2.6.).

Estes níveis energéticos estão representados na Figura 2.6., assim como a energia potencial de Morse. Estes níveis correspondem às vibrações moleculares quantizadas. O número de onda típico destas transições está entre  $100$  e  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao espectro eletromagnético na região do infravermelho.

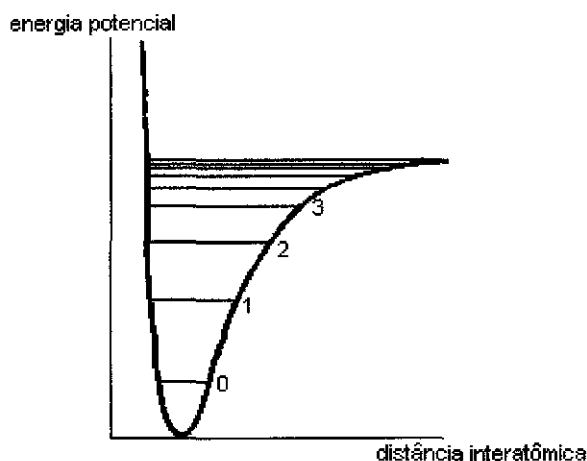


Figura 2.6. - Aproximação de Morse para um potencial entre duas moléculas, e seus respectivos níveis energéticos.

A interação entre a luz e a molécula será dada através do campo elétrico da onda eletromagnética e os elétrons que participam da ligação. Se os dois átomos que formam a ligação forem de elementos diferentes, há uma polarização da nuvem eletrônica devido às diferentes eletronegatividades atômicas. Isto nos permite definir um dipolo elétrico  $p$ , e a energia  $E$  envolvida na interação entre  $p$  e o campo elétrico da onda  $E$ , que será  $E = p \cdot E$ . Esta energia é quantizada, como vimos anteriormente.

Portanto, se iluminarmos a amostra com luz infravermelha e medirmos a transmitância, obteremos picos de absorção para frequências bem definidas. Estes picos de absorção, no caso dos materiais amorfos, terão uma largura definida, principalmente, por pequenas distorções na energia potencial de ligação entre as moléculas, provocadas pelos átomos vizinhos a estas.

Para cada ligação teremos então uma absorção de energia quantizada, pois cada molécula tem um dipolo elétrico  $p$  que vai interagir com a luz. Deste modo, a área do pico do espectro de absorção será proporcional à concentração de ligações moleculares que vibram nessa energia. A espectroscopia de infravermelho torna-se, assim, uma poderosa técnica para determinação da concentração de algum elemento no filme. Estas propriedades serão usadas, em particular, para determinar a concentração de hidrogênio e identificação de espécies.

Como não temos moléculas isoladas e sim ligações atômicas dentro de uma rede, o dipolo elétrico será distorcido pelos átomos vizinhos<sup>4</sup>. Isto pode provocar o deslocamento de um pico, pois a mudança de  $p$  implica uma mudança de  $k$ , ou variações na constante de proporcionalidade, pois a mesma depende de  $p \cdot E$ . Este fenômeno foi observado em algumas amostras, e será discutido na análise dos dados.

Outra propriedade vibracional das ligações é a diferença entre os vários modos espaciais de vibração, como mostra a Figura 2.7. Esta propriedade nos permite identificar

mais precisamente os tipos de ligações presentes, pois se existe uma dada ligação, devem ser observados os seus diferentes modos espaciais.

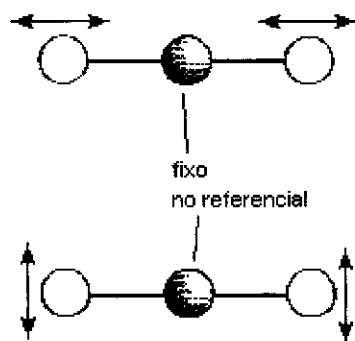
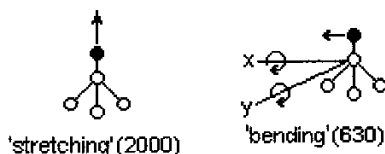


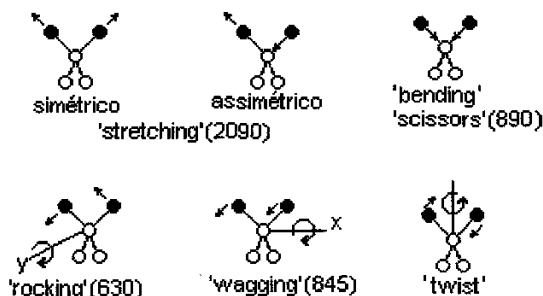
Figura 2.7. - Diferentes modos de vibração de uma molécula de  $\text{CO}_2$ .

Os modos espaciais de vibração podem ser divididos em dois grupos principais: *wagging* e *stretching*. Por sua vez, estes modos podem ser subdivididos em vários outros, como mostra a Figura 2.8., no caso de moléculas à base de silício e hidrogênio.

Si-H



Si-H<sub>2</sub>



Si-H<sub>3</sub>

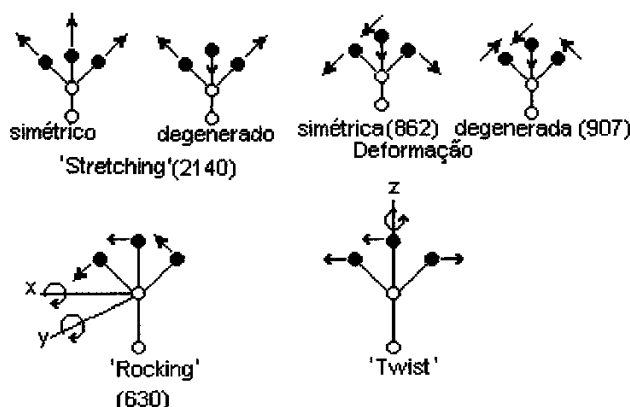


Figura 2.8. - Modos de vibração das ligações Si-H<sub>n</sub>.<sup>5</sup> Estes modos são análogos a outras moléculas com participação de átomos tetravalentes (Ge e C).

O espectrômetro utilizado neste trabalho é um *FT Perkin-Elmer*. Ele é denominado *FT<sup>i</sup>* pelo fato de utilizar um interferômetro de Michelson para variar o comprimento de onda da luz, e posterior cálculo da transformada de Fourier do espectro obtido<sup>3</sup>.

Os substratos utilizados são de silício monocristalino, pois este material não apresenta picos de vibração nas regiões de interesse.

<sup>i</sup> FT: *Fourier Transform*.

## 2.2.2. Espectroscopia de transmissão na região do visível

A espectroscopia de transmissão é uma técnica muito poderosa, através da qual podemos obter as constantes óticas de filmes finos. O espectrômetro utilizado é da marca Perkin-Elmers, modelo  $\lambda 9$ . O limite de detecção do coeficiente de absorção é em torno de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . O comprimento de onda da luz incidente varia entre 500 e 2500 nm.

O substrato utilizado para esta medida é de vidro tipo *Corning 7059*, pois este material é transparente na região da medida.

Os principais parâmetros obtidos através desta técnica são o índice de refração ( $n$ ), e o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), em função do comprimento de onda da luz incidente, a espessura do filme ( $d$ ), e a energia do *gap de Tauc* ( $E_g$ ).

Na figura 2.9. vemos um espectro de transmissão típico de um filme fino. Este espectro pode ser dividido em três regiões principais: absorção forte, absorção média e fraca, e transparente. As oscilações na região transparente devem-se à interferência entre o feixe refletido na interface substrato/filme e a superfície do filme. Partindo destas interferências, R. Swanepoel<sup>6</sup> obteve uma equação para o índice de refração do filme:

$$n = [M + (M^2 - s^2)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

onde

$$M = \left[ 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (2.6)$$

onde  $T_M$  e  $T_m$  são um máximo e um mínimo de interferência correspondentes (ver Figura 2.9.), e  $s$  é o índice de refração do substrato. Swanepoel obteve também uma relação para determinar a espessura utilizando a região transparente

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.7)$$

onde  $\lambda_1$ ,  $n_1$ , e  $\lambda_2$ ,  $n_2$ , são respectivamente o comprimento de onda e o índice de refração de dois máximos de interferência consecutivos.

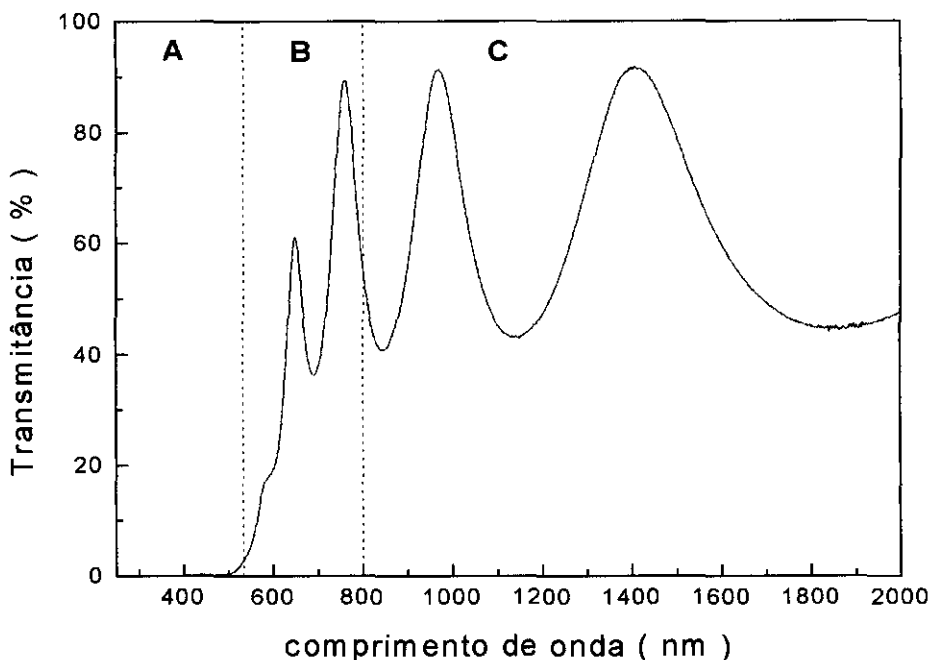


Figura 2.9. - Espectro de transmitância de um filme fino de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ .

Para a região de média absorção, podemos obter o coeficiente de absorção usando a equação<sup>6</sup>:

$$e^{(-\alpha d)} \cong \frac{(n+1)^3(n+s^2)}{16n^2s} T_0, \quad (2.8)$$

onde  $T_0$  é a transmitância na região sem oscilações (ver Figura 2.1.).

A partir da absorção, podemos obter a energia do *gap de Tauc*, a qual já foi definida na seção 1.2.3. Com este objetivo, elaboramos o gráfico de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  em função de  $h\nu$ . A Figura 2.10. mostra este gráfico para o espectro da Figura 2.9. Ajustando uma reta na região linear, o *gap de Tauc* será a energia dada pela interseção da extrapolação do ajuste com o eixo  $h\nu$ .

<sup>6</sup> A definição da equação (1.5.) inclui o índice de refração dentro da raiz. Mas como  $\eta$  é constante na região transparente do filme, este pode ser eliminado do gráfico em questão.

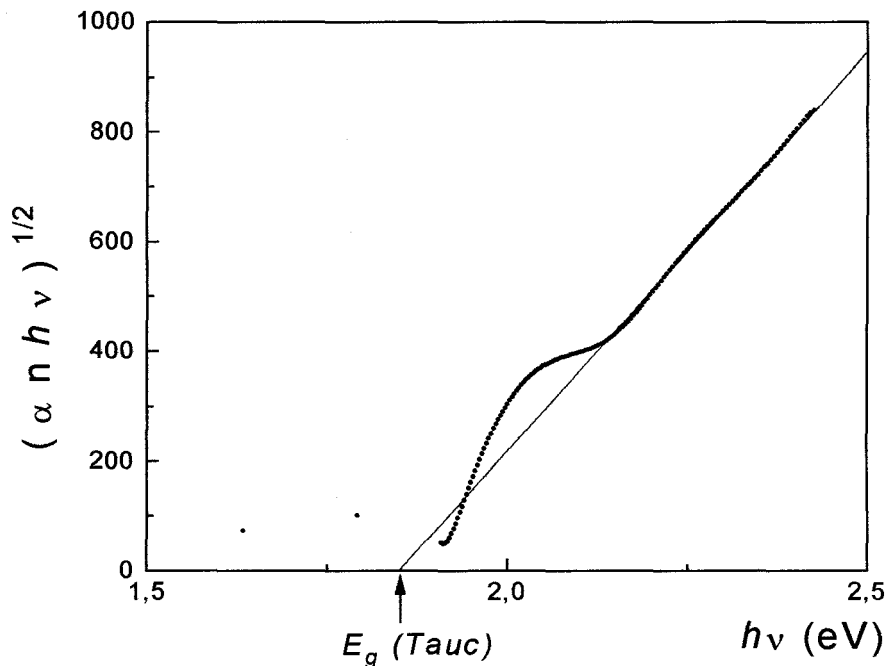


Figura 2.10. - Obtenção da energia do *gap de Tauc* a partir do coeficiente de absorção medido por espectroscopia de transmissão.

### 2.2.3. Espectroscopia por Deflexão Térmica (*Photothermal Deflection Spectroscopy*)

Como vimos na introdução, existem estados eletrônicos permitidos dentro do *gap*, mas sua densidade é muito baixa. Transições destes estados à banda de condução correspondem a um coeficiente de absorção menor que  $100 \text{ cm}^{-1}$ <sup>i</sup>, o limite de detecção da espectroscopia de transmissão<sup>i</sup>. Entretanto, estas transições são muito importantes, pois como vimos anteriormente, contêm informação sobre a desordem estrutural e sobre a densidade de defeitos. Logo, torna-se imprescindível o uso de alguma técnica que permita medir coeficientes de absorção abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Uma destas técnicas é a *Photothermal Deflection Spectroscopy* (*PDS*), cujo limite de detecção pode chegar a ser da ordem de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Ou seja, três ordens de grandeza abaixo do limite de detecção da espectroscopia de transmissão. No apêndice 1 discutiremos a otimização desta técnica.

No *PDS*, inserimos a amostra num recipiente contendo tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). O  $\text{CCl}_4$  é transparente à luz visível, e seu índice de refração muda facilmente com a temperatura. Logo, a amostra é iluminada com luz monocromatizada. A amostra absorve então uma quantidade de luz, transfere esta energia para o  $\text{CCl}_4$  na forma de calor e este muda o índice de refração. Esta mudança é detectada por um laser que passa rasante à superfície da amostra, como mostra a Figura 2.11. A deflexão do laser será proporcional

<sup>i</sup> Este limite depende da espessura da amostra. Mas estamos nos referindo sempre a filmes com aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  de espessura.



ao índice de refração do líquido, que por sua vez é proporcional à temperatura. Deste modo, colocando um detetor de posição a uma distância  $D$  da amostra, mediremos uma deflexão  $\Delta x$  que será proporcional ao coeficiente de absorção do filme<sup>8</sup>.

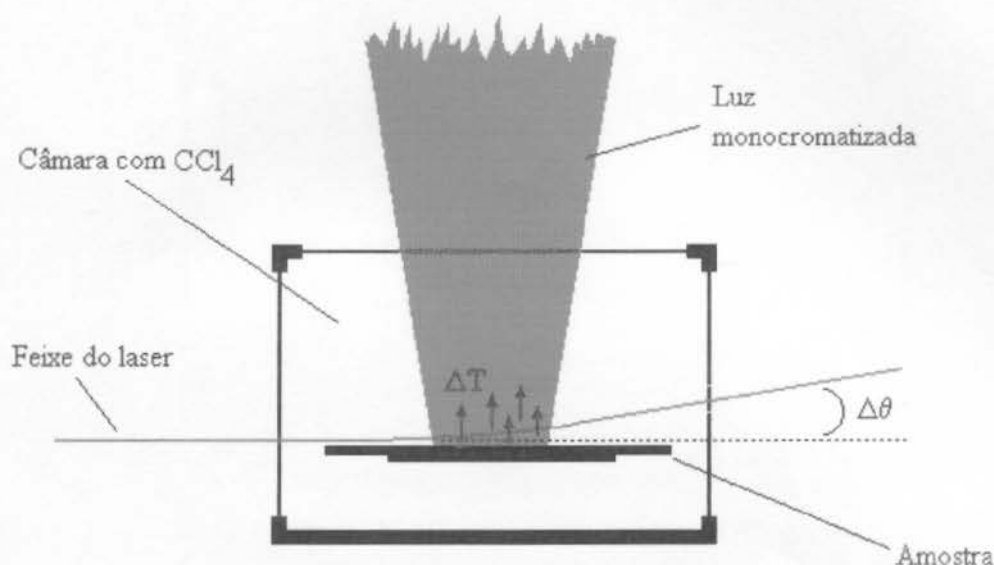


Figura 2.11. - Esquema da montagem do PDS.

Como a sensibilidade de todo o conjunto ótico não é constante para todos os comprimentos de onda, é necessário obter uma curva de sensibilidade para posterior correção dos espectros, a qual chamaremos de "corpo negro". Para obter o "corpo negro" em nosso experimento, um pedaço de cartolina preta é colocado no lugar da amostra, sabendo que o mesmo absorverá por igual todos os comprimentos de onda. Podemos ver na Figura 2.12. um espectro de "corpo negro" obtido desta maneira. O espectro é uma boa representação da resposta da rede de difração fornecido pelo fabricante, multiplicado pelo espectro da lâmpada, também fornecido pelo fabricante<sup>9</sup>.

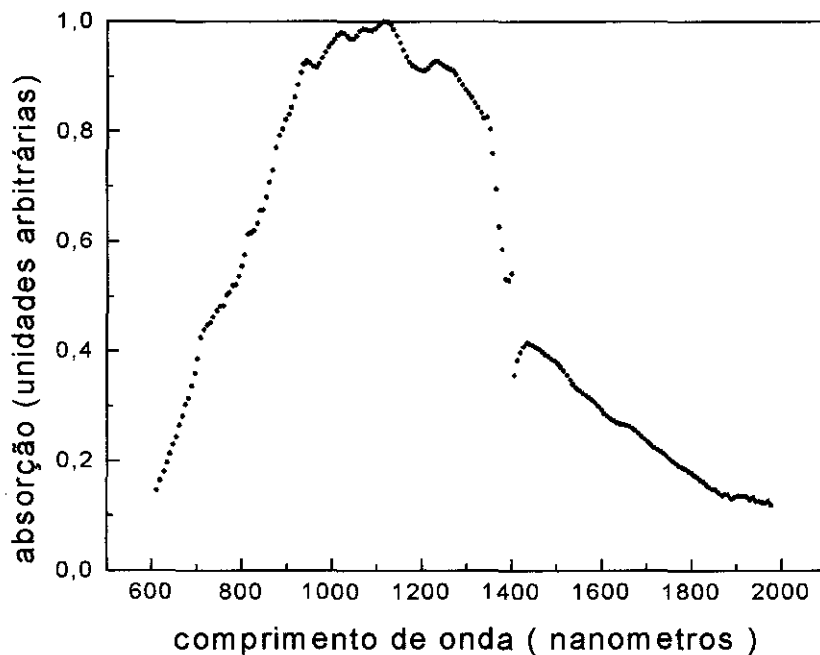


Figura 2.12. - Espectro da sensibilidade do sistema de *PDS* ("corpo negro").

Sabemos que a relação entre o coeficiente de absorção e a absorbância é dada por

$$1 - A \approx e^{(-\alpha d)} \quad (2.9)$$

Onde  $d$  é a espessura dada pela Equação (2.7). Portanto, o coeficiente de absorção será dado por

$$\alpha (cm^{-1}) \approx \frac{-1.10^4 \times \ln(1 - 0,96 A)}{d(\mu m)} \quad (2.10)$$

onde  $A$  é igual ao sinal do *PDS* normalizado, dividido pelo sinal do "corpo negro" normalizado, e 0,96 foi arbitrariamente escolhida para evitar o valor indeterminado "log(0)", quando  $A$  seja igual a um<sup>1</sup>.

A Figura 2.13. mostra um espectro final de *PDS*. Se a espessura do filme não pôde ser bem determinada, é necessário multiplicar a curva por uma constante, obtida comparando-a com a absorção medida por espectroscopia de transmissão, na região onde ambas se sobrepõem (ver Figura 2.13).

Observamos no espectro uma região que apresenta um comportamento exponencial, tal como foi discutido na seção 1.2.2. Desta região podemos obter a energia

<sup>1</sup> A princípio esta constante parece muito artificial. Mas podemos tomar como hipótese que a reflectância do filme é constante e da ordem de 4 %. De fato, isto é observado nas medidas de espectroscopia de transmissão.

de Urbach ( $E_0$ ), simplesmente ajustando uma reta no gráfico da Figura 2.13. A energia de Urbach será o inverso do coeficiente angular do ajuste.

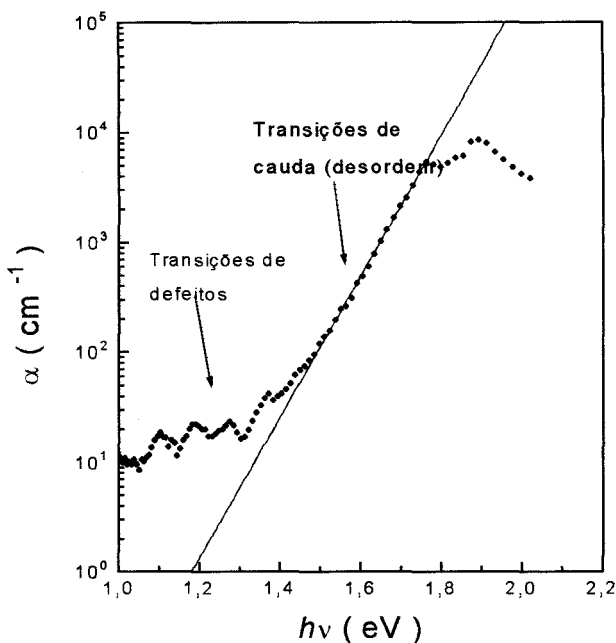


Figura 2.13. - Coeficiente de absorção obtido por *Photothermal Deflection Spectroscopy* para uma amostra de a-Si:H.

Na Figura 2.13. vemos também que para energias baixas existe uma região que não ajusta na exponencial de Urbach, a qual deve-se a transições eletrônicas de estados de defeitos a estados estendidos da banda de condução, e de estados estendidos de valência a estados de defeito, como apresentado na seção 1.2.3. Desta região é possível obter a densidade de ligações pendentes, através de uma das várias técnicas propostas. Alguns autores propõem o uso de  $\alpha$  a uma dada energia, multiplicada por uma constante de calibração obtida por *Electron Spin Resonance (ESR)*<sup>10</sup>. Outros autores propõem a integração da área desta região, multiplicada por uma constante obtida também por *ESR*<sup>8</sup>. Estas constantes de calibração dependem do material que está sendo depositado, sendo que para o caso das ligas de carbeto de silício não há um método bem definido. No capítulo 3 adotaremos o método de Brandt et al para obter a densidade de defeitos em a-Si:H e a-Ge:H.<sup>10</sup> Enquanto que no Apêndice II discutiremos a obtenção da densidade de defeitos para o caso das ligas de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Em nossos experimentos, o substrato utilizado para a medida de *PDS* é de vidro tipo *Corning 7059*, pois este material é transparente à luz incidente.

#### 2.2.4. Fotoluminescência

Junto com *PDS*, a Fotoluminescência (*PL*) é uma técnica que prova os estados localizados. O mecanismo de *PL* é descrito a seguir.

Ao iluminar um semicondutor amorfo com um feixe de luz de energia bem definida, os elétrons excitados pela radiação incidente da banda de valência à banda de condução podem se recombinar radiativa ou não radiativamente. A experiência de fotoluminescência (*PL*) nos permite observar os mecanismos de recombinação radiativos, pois nestes mecanismos o semicondutor emitirá luz. Dependendo do comprimento da luz emitida, podemos saber se o elétron perdeu energia por processos não radiativos, ou se simplesmente recombinou através de um processo radiativo.

A amostra é colocada no interior de um cryostato e iluminada com um laser de aproximadamente 1 W de potência, a um ângulo de 20 graus com a superfície do filme. A luz emitida pela amostra é então captada por um conjunto de lentes, filtro, monocromador e detector, cujo eixo ótico forma um ângulo de aproximadamente 60 graus com a superfície do filme, como mostra a Figura 2.14. Esta geometria evita que o feixe especular do laser incida dentro do detector, o que poderia encobrir o sinal que se deseja medir, que tem intensidade muito menor que o laser.

O laser utilizado é de Argônio, marca Spectra-Physics, modelo 2020 e tem vários modos de emissão, como mostra a Tabela 1.1. Isto nos permite escolher a energia com a qual excitamos a amostra. Antes de incidir na amostra, o laser é dividido em dois feixes por meio de um prisma, utilizado também para desviar a luz proveniente do plasma do Argônio ionizado dentro da cavidade ressonante. Um dos feixes divididos incide num fotodiodo conectado em série com uma resistência. A tensão medida no resistor será então proporcional à potência do laser. Este sinal é usado para correções de pequenas oscilações na intensidade do laser.

#### LINHAS DE EMISSÃO NO VISÍVEL DO LASER DE Ar

comprimento de onda (nm)	potência ( W )	identificação
<i>multi-line *</i>	5,000	branco azulado
514,5	2,000	verde
488,0	1,500	azul esverdeado
476,5	0,750	azul
457,9	0,350	violeta

Tabela 1.1. - Diferentes linhas de emissão do laser de Argônio. O manual do laser apresenta mais linhas<sup>11</sup> do que as desta Tabela, porém não foi possível encontrá-las no nosso laser.

*\*multi-line* corresponde à soma de todos os modos.

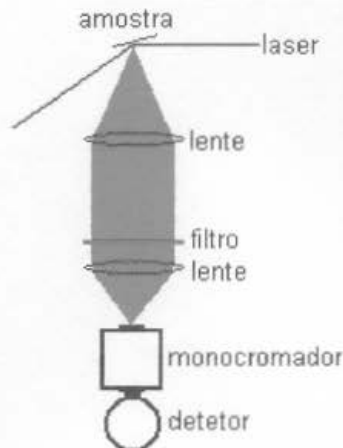


Figura 2.14. - Montagem experimental para medição de fotoluminescência.

A luminescência é captada por um jogo de lentes para focalizá-la dentro do monocromador e é filtrada por um filtro ótico *long pass*, que não deixa passar comprimentos de onda inferiores a 510 nm. Isto é feito para evitar a luz do laser espalhada pela amostra. A Figura 2.15. mostra o espectro de transmissão do filtro utilizado. O monocromador que usamos é composto por uma rede de difração marca Oriel, modelo 77299, com densidade de 600 linhas por milímetro e dispersão recíproca de 12,8 nm/mm<sup>12</sup>. A Figura 2.16. mostra a resposta da rede de difração utilizada em função do comprimento de onda. O detector usado é um tubo fotomultiplicador de posicionamento vertical, da marca Oriel, modelo 77341. A Figura 2.17. mostra a curva de sensibilidade deste detector<sup>9</sup>.

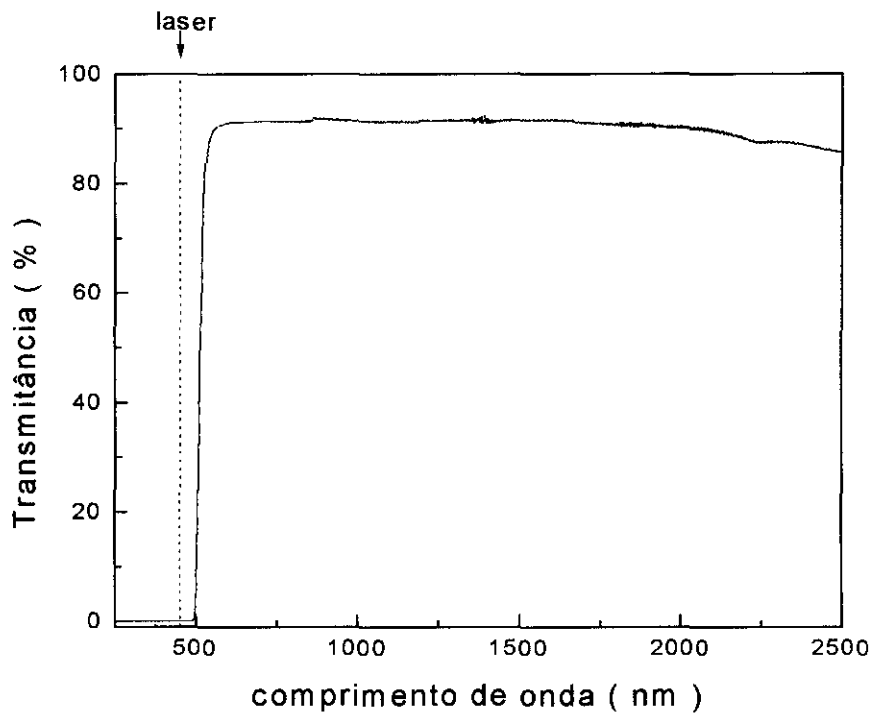
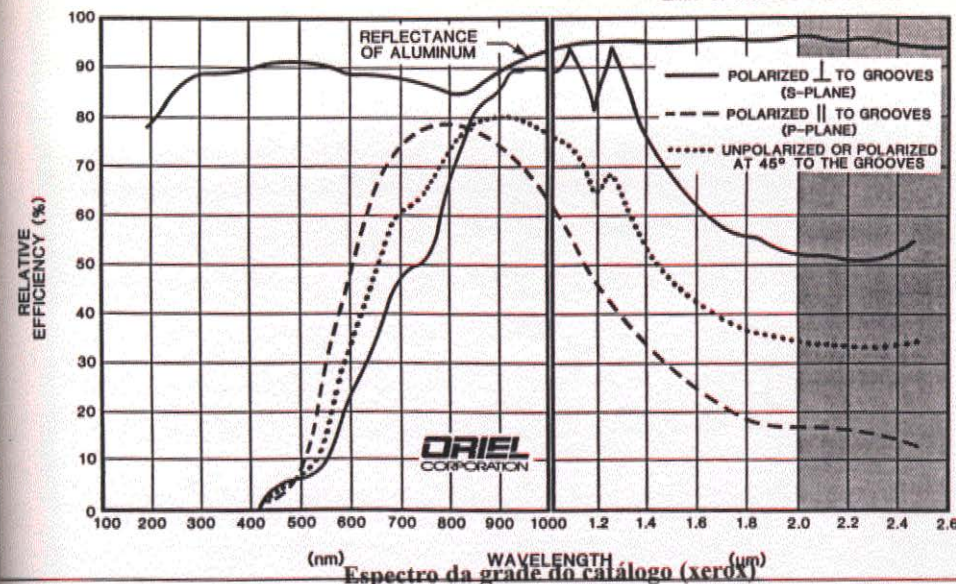


Figura 2.15. - Espectro de transmissão do filtro *long pass*, Oriel, modelo 51494<sup>13</sup>. Este espectro foi obtido no Espectrômetro de Transmissão descrito na seção 2.2.2.

SHADED AREA IS BEYOND MECHANICAL LIMIT OF MONOCHROMATOR.



# SPECIFICATIONS

Groove density:	600 l/mm	Primary wavelength range:	600 - 2000 nm
Blaze wavelength:	1.0 $\mu\text{m}$	Usable wavelength range:	550 - 2000 nm
Type:	Ruled	77200 1/4 m Monochromator equivalent grating:	77234
Reciprocal dispersion (in 77250 Monochromator):	13.0 nm/mm	77400 MultiSpec™ equivalent grating:	Not available
Wavelength counter multiplier:	2		

17

Figura 2.16. - Resposta da grade de difração marca Oriel, modelo 77299 [10].

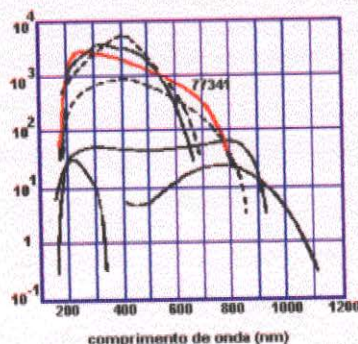


Figura 2.17. - Sensibilidade em função do comprimento de onda do tubo fotomultiplicador utilizado<sup>9</sup>.

Cada componente do conjunto de captação de luminescência tem uma sensibilidade variável em relação ao comprimento de onda detectado. Logo, devemos obter uma curva de resposta do conjunto para corrigir os espectros obtidos. Para isto, colocamos uma lâmpada halógena, cujo espectro é plano na região visível, na posição que ocuparia o cryostato e tomamos um espectro sem nenhuma mudança no resto da ótica. A curva obtida está representada na Figura 2.18.

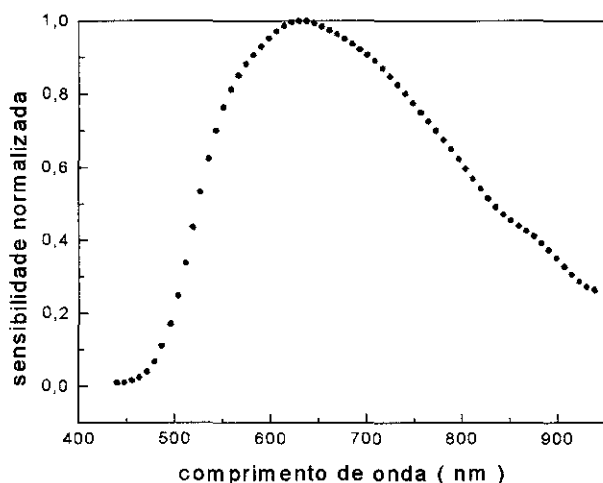


Figura 2.18. - Curva de transferência do sistema de fotoluminescência, obtida colocando o detetor na posição da amostra.

A escolha do substrato da amostra é muito importante, e foi usado portanto silício cristalino, material de luminescência desprezível a temperatura ambiente. Ao fazermos experiências para diferentes ângulos de captação da luminescência comprovamos a existência de franjas de interferência de luminescência, devido a tratar-se de filmes de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espessura. Para evitar este problema, o material depositado foi riscado com uma pinça de aço, esperando que a rugosidade destruísse as figuras de interferência. Na Figura 2.19. vemos os três espectros obtidos a ângulos de captação diferentes, a média entre estes três espectros, e o espectro feito para uma amostra de substrato fosco. Dentro de um pequeno erro experimental, a média e o espectro do filme riscado são praticamente iguais (ver Figura 2.19.), mostrando que o procedimento utilizado é adequado para destruir as figuras de interferência.



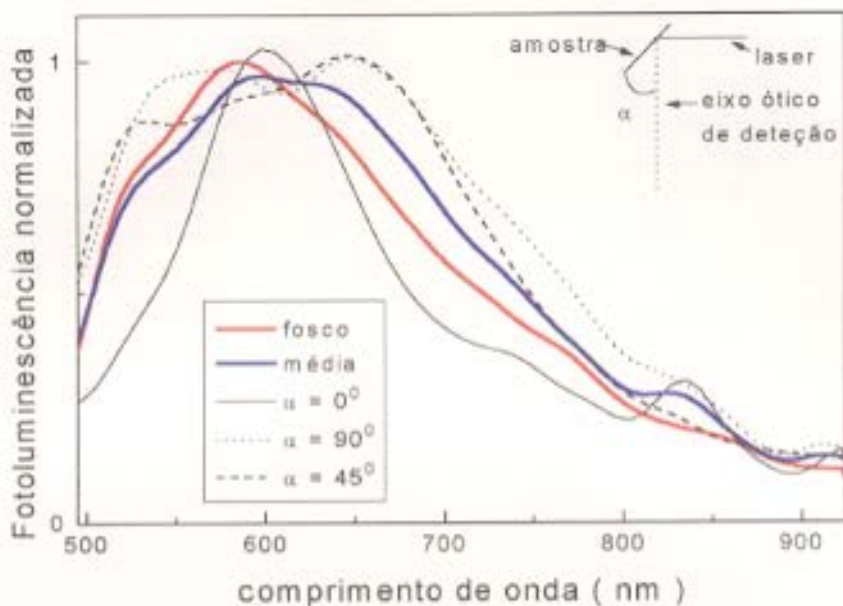


Figura 2.19. - Espectros de fotoluminescência obtidos a diferentes ângulos de captação com substrato polido, e para o filme riscado.

### 2.2.5. Espectroscopia de fotoemissão de elétrons por luz ultravioleta (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*)

Esta dissertação não está diretamente envolvida no uso da técnica *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy* (UPS). Mesmo assim, faremos uma breve descrição da mesma, pois no capítulo 5 usamos resultados obtidos por esta técnica.

Dentro de uma câmara de Ultra-Alto-Vácuo, um feixe de luz ultravioleta de alta energia incide sobre a amostra. A energia dos fótons incidentes é maior que a energia de ligação dos elétrons que ocupam a banda de valência<sup>1</sup>. Os elétrons da banda de valência que interagirem com os fótons incidentes serão então liberados com uma energia cinética dada por<sup>14</sup>

$$E_K = h\nu - E_b - \phi \quad (2.11)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $\phi$  é a "função trabalho"<sup>2</sup> do analisador, normalmente fornecida pelo fabricante, e  $E_b$  é a energia de ligação do elétron arrancado.

<sup>1</sup> No sistema de nosso laboratório, a energia do feixe incidente de UV pode ser de aproximadamente 20 eV ou 40 eV.

<sup>2</sup> A função trabalho é a medida da barreira de potencial que evita que os elétrons de valência "fujam" do sólido. Normalmente é definido como a diferença entre o potencial imediatamente fora do sólido (chamado de "nível de vácuo") e o potencial químico dentro do sólido.

Deste modo, medindo a taxa de elétrons arrancados em função da energia cinética dos mesmos, a forma do espectro obtido será igual à densidade de estados ocupados da banda de valência, como mostra a Figura 2.20.

A taxa de elétrons em função da energia cinética é medida por um analisador esférico<sup>14</sup>. Este pode ser descrito como um capacitor de duas placas elipsoidais paralelas. O campo elétrico interno curvará a trajetória dos elétrons que penetrem no mesmo. Assim, só os elétrons com uma energia cinética específica conseguirão percorrer o caminho circular e emergir pelo outro lado. Assim, a tensão  $V$  aplicada entre as duas placas definirá a energia cinética dos elétrons coletados.

A técnica de *UPS* foi usada para determinar os tipos de ligações do carbono nos filmes de carbono amorfo hidrogenado obtidos por *Glow Discharge*<sup>1</sup> (capítulo 5). O sistema utilizado é da marca inglesa *FISION*.

O substrato ideal para medidas de *UPS* deve ser condutor. Isto evita que a superfície da amostra fique carregada depois de um certo tempo de bombardeamento do filme. Nesta experiência foram utilizados substratos de silício cristalino, que era o mais condutor entre os substratos disponíveis.

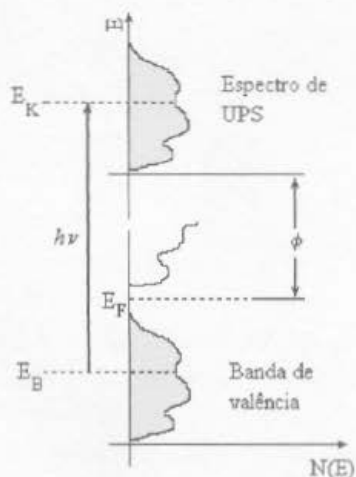


Figura 2.20. - Diagrama mostrando a analogia entre os estados ocupados e os elétrons medidos em função da energia cinética.

<sup>1</sup> Estas medidas foram realizadas por Sérgio Souto, aluno de pós-graduação do nosso grupo.

## 2.2.6. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*)

Esta técnica foi utilizada para obter a concentração de carbono nas ligas de  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ , estudadas no capítulo 4. As medidas foram encomendadas ao *IBM Almaden Research Laboratory*<sup>i</sup>.

O filme é bombardeado com um feixe de  $\text{He}^+$ . Os íons serão espalhados em várias direções. Existe uma pequena probabilidade de que os íons sejam retroespalhados, ou seja, realizem colisões envolvendo parâmetros de impacto da ordem de  $10^{-4}$  Å, como indica a Figura 2.21. A energia final dos íons será basicamente dada por<sup>15</sup>:

$$E_f = E_i - (\Delta E)_{diss} \quad (2.12)$$

onde  $E_i$  é a energia do íon antes da colisão, e  $(\Delta E)_{diss}$  é a energia dissipada durante a colisão. Esta dependerá, em primeira aproximação, das massas do núcleo e do íon que participam da colisão.

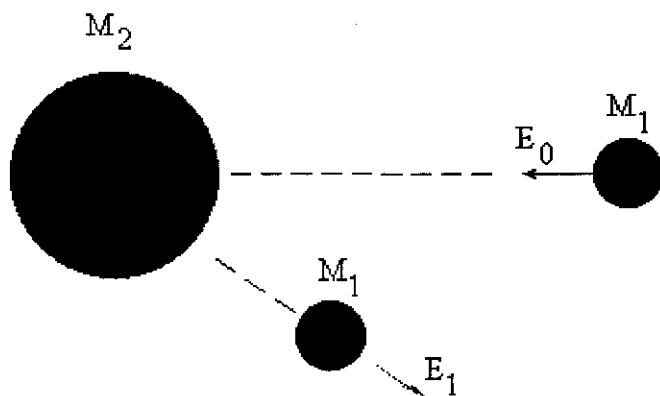


Figura 2.21. - Dinâmica de interação entre um feixe de íons acelerados e um átomo componente de um filme fino.

A taxa de íons retroespalhados com energia  $E_F$  será proporcional à densidade do elemento que participou do choque. Esta taxa é medida por um detetor esférico alinhado a  $170^\circ$  em relação ao feixe incidente. Na Figura 2.22, vemos um espectro obtido por *RBS* de uma amostra de  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ . Vemos que para cada elemento medido existe um patamar. Isto ocorre porque quando a colisão se dá em regiões mais profundas do filme, o íon retroespalhado perderá energia interagindo levemente com os átomos encontrados no caminho percorrido até o ponto de retroespalhamento. Assim, a energia dos íons retroespalhados carrega a informação da massa do átomo com o qual colidiu e a

<sup>i</sup> As medidas foram realizadas no *IBM Almaden Research Laboratory* (Califórnia), por M. Tabacniks, pesquisador brasileiro da USP.

profundidade onde este processo aconteceu. Em casos favoráveis é possível determinar a espessura do filme, pois quando o íon atinge a interface entre o substrato e o filme, a contagem para o elemento que está sendo mapeado cai para zero. Observamos também na Figura 2.22. que existe uma leve inclinação do patamar. Isto se explica pela interação do íon com os átomos antes da colisão. Ao penetrar no material, os íons perdem um pouco da sua energia, aumentando a probabilidade de colisão, pois a seção de choque depende da energia cinética do íon<sup>15</sup>.

O substrato utilizado para *RBS* foi de carbono amorfo do tipo *UDAC*<sup>i</sup>, fabricado pela empresa japonesa *KAO*. Antes da escolha do substrato, realizamos uma simulação da medida de *RBS* usando um programa denominado *Rump*. Simulamos um filme de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$  com diferentes valores de  $x$ , 1  $\mu\text{m}$  de espessura, substrato de silício e íons de  $\text{He}^+$ . Comprovamos que o aparecimento do patamar do substrato coincide com o patamar do carbono na rede de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ . Isto dificulta muito a análise dos dados, pois é necessário deconvoluir ambos patamares. Com o substrato de carbono, este problema foi contornado, como mostra a Figura 2.22.

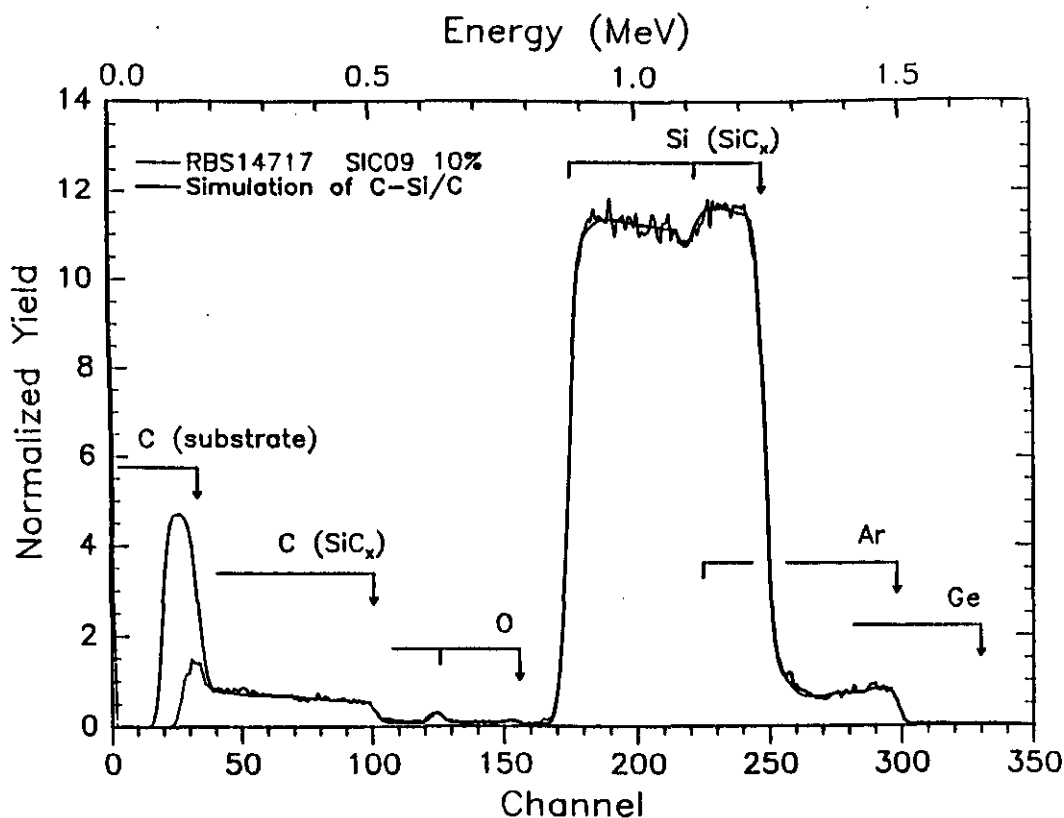


Figura 2.22. - Espectro obtido por *RBS* para um filme de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ .

<sup>i</sup> *UDAC*: Ultra Densified Amorphous Carbon

## 2.3. Referências

- 1 B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, ed. by John Wiley & Sons Inc., (1980).
- 2 J. L. Vossen and P. Sigmund, *Thin Films Processes*, ed. by Academic Press, (1978).
- 3 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (1994).
- 4 H. Wieder, M. Cardona, e C. R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **92**, 99, (1979).
- 5 G. Lucovsky, *Solar Cells*, **2**, 431, (1980).
- 6 R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, 1214, (1983).
- 7 R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, (1991).
- 8 W. B. Jackson, and N. M. Amer, *Phys. Rev. B*, **25**, 5559, (1982).
- 9 *ORIEL Light, Monochromators, and Detection Systems Catalog*, ed. by Oriel Co., (1985).
- 10 Brandt, A. Asano, and M. Stutzmann, *Mat. Res. Symp. Proc.*, (San Fransisco), **297**, 201, (1993).
- 11 *Model 2020/2025 Ion Laser Instruction Manual*, ed. by Spectra-Physics Laser Products Division.
- 12 *ORIEL Booklet of Grating efficiency curves*, ed. by Oriel Co. (1992).
- 13 *ORIEL Optics & Filters Catalogue*, ed. by Oriel Co., (1984)
- 14 M. Cardona and L. Ley, in *Photoemission in Solids I*, ed. by M. Cardona and L. Ley, (1978).
- 15 W. Chu, J. W. Mayer and M. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, ed. by Academic Press Inc., (1978).

# Capítulo 3.

## Estudo da deposição de a-Si:H e a-Ge:H por *rf sputtering*

### 3.1. Introdução

O principal objetivo desta dissertação é o estudo das propriedades opto-eletrônicas de ligas de carbetto de silício amorfo hidrogenado para concentrações de carbono abaixo de 50 %. Deste modo, era necessário partir de silício amorfo de boa qualidade, ou seja, com baixa densidade de defeitos e baixa energia de *Urbach*, para podermos observar as mudanças estruturais provocadas pelo carbono. Depositamos, então, amostras de a-Si:H mudando alguns dos parâmetros de deposição controláveis discutidos na seção 2.1.1. Estudamos estas amostras usando Espectroscopia de Transmissão no visível para saber as constantes óticas, *PDS* a fim de obter a desordem e a densidade de defeitos, e Espectroscopia de Transmissão no infravermelho para obter a concentração de hidrogênio.

Como efeito de comparação, foram realizadas as mesmas medidas em séries de amostras de a-Ge:H depositadas no mesmo sistema, em função dos mesmos parâmetros de deposição<sup>1</sup>.

A partir das medidas de espectroscopia descritas anteriormente, foram obtidos a energia do *gap de Tauc* ( $E_g$ ), a Energia de *Urbach* ( $E_0$ ), a densidade de defeitos ( $N_d$ ) e a concentração de hidrogênio do filme [H].

A densidade de defeitos, foi estimada a partir das medidas de *PDS*, pelo método de Brandt et al.<sup>2</sup>, o qual usa o coeficiente de absorção a uma dada energia multiplicado por uma constante de calibração obtida por *Electron Spin Resonance* (ESR), isto é,

$$N_{dSi} (cm^{-3}) = A_{Si} \times \alpha(1,3eV) \quad (3.1)$$

e

$$N_{dGe} (cm^{-3}) = A_{Ge} \times \alpha(0,7eV), \quad (3.2)$$

onde  $A_{Si} = 2.10^{16}$ , e  $A_{Ge} = 9.10^{15}$ , para filmes de a-Si:H<sup>2</sup> e a-Ge:H<sup>3</sup>, respectivamente. Em caráter ilustrativo, na Figura 3.1. mostramos um espectro de *PDS* de uma das amostras típicas de a-Si:H.

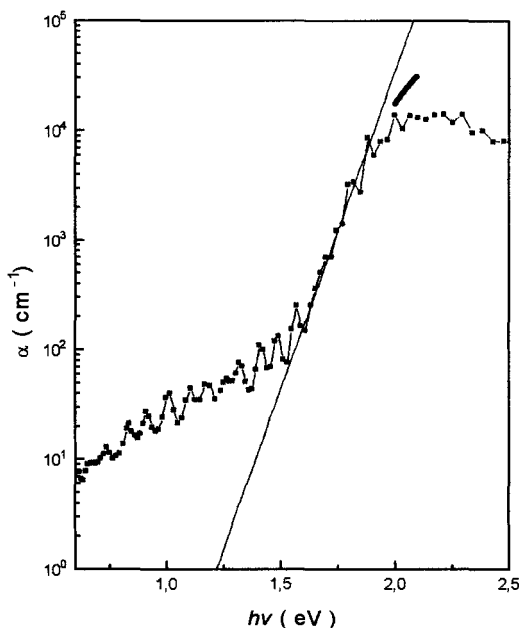


Figura 3.1. - Espectro de *PDS* de um filme de a-Si:H. Os quadrados são correspondentes à medida obtida por *PDS*. As oscilações vistas na região inferior do espectro correspondem a figuras de interferência. Os pontos pretos correspondem à medida de espectroscopia de transmissão.

Para obter a concentração de hidrogênio ligado à rede, foram utilizados os picos de absorção a  $640 \text{ cm}^{-1}$  e  $565 \text{ cm}^{-1}$ , para a-Si:H e a-Ge:H respectivamente. Estes picos são associados às vibrações do tipo *wagging* das ligações X-H, X-H<sub>2</sub> e X-H<sub>3</sub><sup>4</sup> e o mesmo pode ser integrado para calcular a densidade de hidrogênio usando a equação

$$N_H = A_{640} \times I_{640} \quad (3.3)$$

Onde

$$I_{640} = \int \frac{\alpha(k)}{k} dk \quad (3.4)$$

e  $A_{640}$  é chamado de *fator de proporcionalidade*. O valor de  $A_{640}$  usado foi  $A_{640} = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  para a-Si:H<sup>5</sup> e  $A_{565} = 1,1 \cdot 10^{19}$  para a-Ge:H<sup>6</sup>.

Na Figura 3.2. mostramos um espectro típico de IR de um filme fino de a-Si:H.

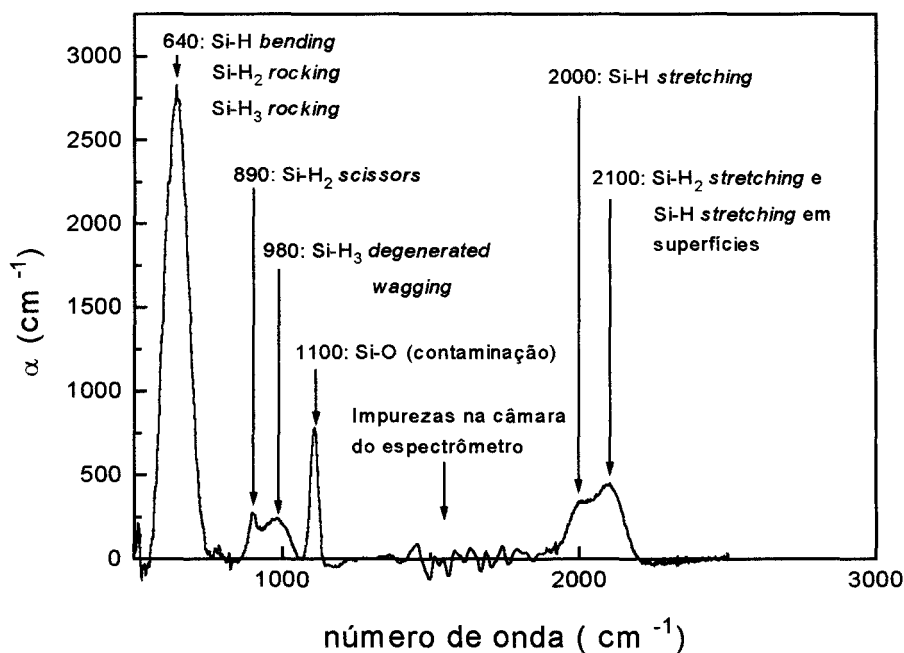


Figura 3.2. - Espectro de infravermelho de uma amostra de a-Si:H. Na Figura 2.8. (capítulo 2) foram representados os possíveis modos de vibração na rede de a-Si:H.

Nas seções 3.1. e 3.2. descreveremos os resultados dos materiais depositados, e na seção 3.3. detalharemos as conclusões destes resultados, comparando um material com o outro.



### 3.2. Estudo da deposição do Germânio Amorfo Hidrogenado (a-Ge:H)

Estudamos três tipos de a-Ge:H depositados por *RF sputtering*, os quais discutiremos a seguir, para efeito de posterior comparação com a deposição de a-Si:H. As amostras foram depositadas por Mulato et al<sup>1</sup>.

Os filmes são agrupados em três séries, de acordo com o parâmetro de deposição variado, mantendo constantes todos os outros parâmetros: *a) Temperatura do substrato*, *b) autopolarização do alvo* e *c) pressão parcial de H<sub>2</sub>*. A espessura dos filmes é da ordem de 1,0  $\mu\text{m}$ .

A Figura 3.3. mostra a variação da energia de *Urbach* e da concentração de hidrogênio em função da temperatura do substrato ( $T_s$ ). O gráfico indica que temperaturas maiores produzem materiais menos desordenados. A concentração de hidrogênio também decresce ao aumentar  $T_s$ , sugerindo a existência de um nível ideal de conteúdo de hidrogênio no material, em torno de 4 %. Esta conclusão é consistente com Mulato et al., os quais reportam uma densidade de "microbolhas" decrescente em função de  $T_s$ <sup>1</sup>. Para esta série de amostras, a densidade de defeitos se mantém praticamente constante, a aproximadamente  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Portanto, a densidade de defeitos não muda necessariamente, num material mais compacto.

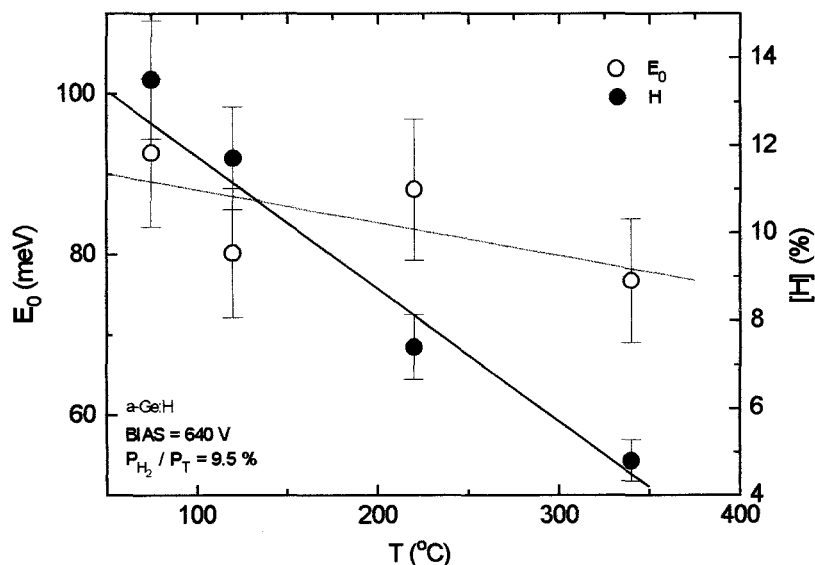


Figura 3.3. - Energia de *Urbach* e concentração de hidrogênio em função da temperatura do substrato para amostras de a-Ge:H. As linhas são para orientação do leitor.

Como mostra a Figura 3.4., a autopolarização ( $V_b$ ) produz mudanças importantes nas propriedades estruturais do filme. A Figura 3.4.a mostra que a menor energia de *Urbach* é obtida para a menor autopolarização ( $\sim 400$  V). Como vimos na seção 2.1.1, um aumento da polarização induz um aumento na taxa de átomos arrancados do alvo, de íons refletidos e de elétrons secundários, os quais acabam bombardeando o substrato. Autopolarizações maiores aumentam a energia de *Urbach*, e este resultado é provavelmente devido ao aumento do bombardeamento do filme durante a deposição. Como foi previamente sugerido<sup>7</sup>, um pequeno bombardeamento pode ser benéfico à ordem estrutural do filme. Entretanto, autopolarizações intermediárias ( $400 \text{ V} < V_b < 1000 \text{ V}$ ) parecem desordenar o material, refletindo no aumento da energia de *Urbach*. A Figura 3.4.b mostra que, para valores menores de  $V_b$ ,  $N_d$  também aumenta com o aumento da autopolarização. Voltagens maiores a 1000 V parecem reverter este comportamento, mas mais dados são necessários antes de tomar conclusões definitivas.

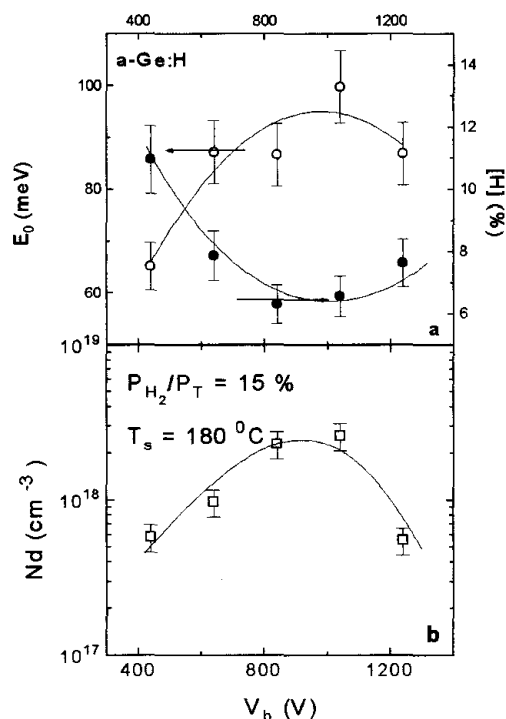


Figura 3.4. - a) Energia de *Urbach* e concentração atômica de hidrogênio, e b) densidade de defeitos em função da autopolarização do alvo, para amostras de a-Ge:H.

Discutiremos agora a dependência das propriedades do a-Ge:H em função da pressão parcial de hidrogênio durante a deposição. Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes<sup>1</sup>. A Figura 3.5. mostra que a energia de *Urbach* decresce, assim como

a quantidade de hidrogênio incorporada ao filme. Considerando o parâmetro de *Urbach* como uma medida da qualidade da amostra, este resultado sugere que existe um valor ideal de conteúdo de hidrogênio ligado entre 4 e 6 %. É interessante observar que a quantidade de hidrogênio não depende monotonicamente da pressão parcial de  $H_2$ . Este resultado poderia ser interpretado como um *etching* da superfície do filme para pressões de hidrogênio relativamente grandes<sup>8</sup>. Ou seja, um aumento da quantidade de átomos de hidrogênio no plasma aumenta a probabilidade destes átomos formarem produtos com os átomos da superfície do filme que não participam da estrutura final do mesmo. Para esta série de amostras, a densidade de defeitos foi aproximadamente constante.

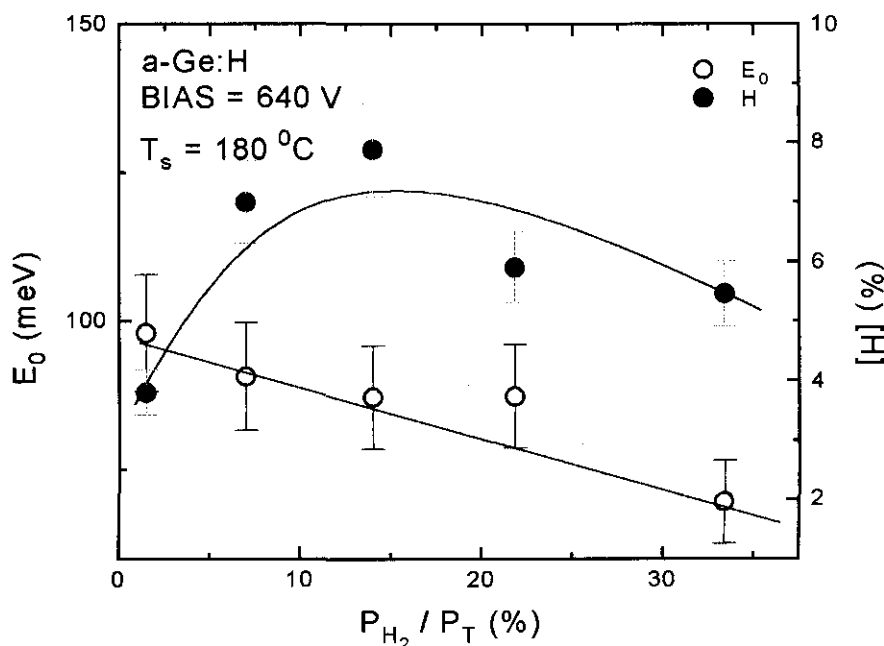


Figura 3.5. - Energia de *Urbach* e concentração de hidrogênio em função da pressão parcial de hidrogênio para amostras de a-Ge:H.

### 3.3. Estudo da deposição do Silício Amorfo Hidrogenado (a-Si:H)

Duas séries de a-Si:H foram depositadas por *rf sputtering*, usando silício cristalino como alvo e Argônio (Ar) para criar o plasma. Estas duas séries são definidas de acordo com o parâmetro de deposição variado: *a) variação da autopolarização do alvo ("selfbias")*; e *b) variação da pressão parcial de hidrogênio*. Os demais parâmetros foram mantidos constantes, como mostra a Tabela 3.1. De grande importância em qualquer técnica de deposição de filmes finos amorfos é a temperatura do substrato ( $T_s$ ), pois é o principal controlador da mobilidade das partículas na superfície. Porém, a dependência da qualidade do filme com  $T_s$  já foi amplamente estudada por diversos autores (ver, por exemplo K. Winer<sup>9</sup>). A maioria destes autores obtém  $T_s \approx 300^\circ\text{C}$  como temperatura ideal para a deposição de a-Si:H.

PARÂMETRO	FIXADO A:
Pressão de base	$(1,5 \pm 0,5) 10^{-6}$ mBar
Pressão de trabalho	$(2,05 \pm 0,05) 10^{-2}$ mBar
Temperatura	$(300 \pm 10) ^\circ\text{C}$
Tempo de deposição	~ 4 horas
Substratos utilizados	Silício cristalino e vidro tipo "Corning 7059"

TABELA 3.1 - Parâmetros mantidos constantes para as duas séries de a-Si:H.

Na Tabela 3.2. vemos os resultados das medidas realizadas em função dos parâmetros de deposição variados nas duas séries.

Amostra	Vb (V)	fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (10 <sup>-3</sup> mBar)	espessura (μm)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>0</sub> (meV)	N <sub>d</sub> (10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> )	[H] (%)
#40	800	2	0.27	1.11	1.63	89.4	9.92	8.8
#41	500	15	1.56	0.44	2.01	81.4	15.2	19.3
#42	500	15	1.52	0.52	1.97	84.3	16.3	19.8
#43	500	20	2.25	0.53	1.97	78.8	38.3	12.6
#44	500	25	3.10	0.54	1.84	80.1	72.9	18.8
#45	500	10	1.00	0.55	1.89	81.6	14.4	20.4
#46	500	5	0.53	0.61	1.85	87.8	8.40	16.1
#47	500	2	0.25	0.66	1.99	87.6	19.0	10.3
#49	600	2	0.34	0.84	1.82	86.5	15.1	10.1
#50	700	2	0.25	1.08	1.73	87.6	9.71	9.2
#51	800	2	0.30	1.67	1.67	84.8	6.30	7.9
#52	900	2	0.25	1.61	1.64	80.5	9.24	6.8
#53	1000	2	0.32	2.03	1.63	70.1	2.41	6.5

■ Série A: Variação do fluxo de H<sub>2</sub>

■ Série B: Variação da autopolarização (Vb).

TABELA 3.2. - -Resultados obtidos para as duas séries de a-Si:H.

Agora discutiremos a influência da autopolarização do alvo, mantendo os outros parâmetros constantes. Na Figura 3.6. vemos que, ao aumentarmos a autopolarização, a espessura do filme aumenta, ou seja, aumenta a taxa de deposição média.

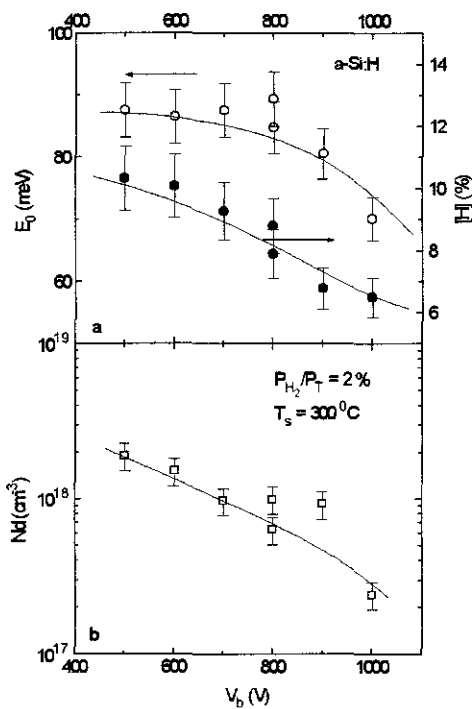


Figura 3.7. -a) Energia de Urbach e concentração de hidrogênio; e b) densidade de defeitos ( $N_d$ ) em função da autopolarização do alvo.

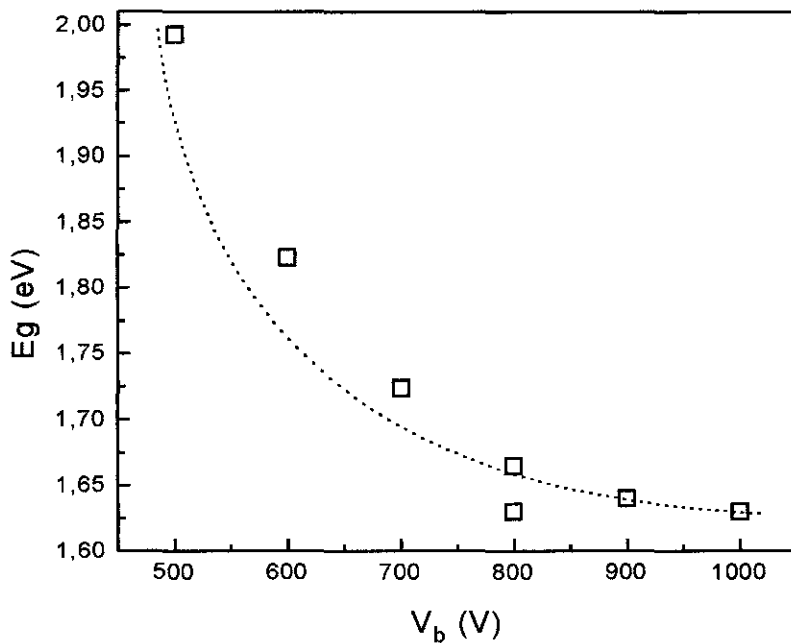


Figura 3.8. - Energia do *gap de Tauc* em função da autopolarização.

Um bombardeamento intenso melhora a qualidade estrutural do filme. Esta é uma diferença significativa com os filmes de a-Ge:H estudados anteriormente. Os diferentes resultados obtidos em ambos os materiais poderiam ser explicados em termos das suas energias de ligação: a energia da ligação Si-Si é 2.34 eV, enquanto a energia da ligação Ge-Ge é 1.94 eV<sup>10</sup>. Ou seja, é possível que dentro da variação de  $V_b$  do experimento, os íons estejam atingindo energias suficientemente altas como para quebrar ligações Ge-Ge, mas não para quebrar integralmente ligações Si-Si. No caso do silício, os íons estariam quebrando ligações fracas, possibilitando que os átomos de silício se reorganizem em ligações mais fortes. F. R. Jeffrey et al.<sup>11</sup>, sugerem uma concentração "ideal" de hidrogênio em torno de 6 %, para o silício amorfo hidrogenado, justamente o valor obtido em nossas amostras para  $V_b \sim 1000$  V. Para o caso do a-Ge:H, o nosso resultado é contraditório ao de F. H. Karg et al.<sup>12</sup>. Os mesmos estudam as variações na qualidade de filmes de a-Ge:H depositados por *Glow Discharge* em função de  $V_b$ , e concluem que é necessário bombardear com íons de maior energia para obter filmes de boa qualidade de a-Ge:H do que de a-Si:H. Entretanto, como foi observado por W. A. Turner et al.<sup>13</sup>, as condições para obter filmes de boa qualidade podem ser extremamente dependentes da geometria do reator, dos fluxos, da potência de *RF* e da pressão do plasma. Não se pode, portanto, fazer uma comparação direta entre materiais depositados por *GD* e por *RF sputtering*.

Para tentar compreender a influência da pressão parcial de hidrogênio na desordem estrutural da rede, estudamos amostras a uma autopolarização fixa em  $\sim 500$  V (ver Tabela 3.2.), variando unicamente o fluxo de  $H_2$ . A Figura 3.9.a mostra que tanto a energia de Urbach quanto o conteúdo de hidrogênio são praticamente constantes e têm valores relativamente altos. Este resultado mostra claramente que, sob estas condições, não é possível incorporar o valor "ideal" de 6 % de hidrogênio. Na Figura 3.10. vemos que  $E_g$  acompanha este comportamento, mantendo-se constante em torno de 1,9 eV, comprovando novamente o aumento do *gap* devido ao hidrogênio ligado na rede. Notamos também que, por mais que  $E_0$  e a concentração de hidrogênio permaneçam constantes, a densidade de defeitos,  $N_d$ , aumenta monotonicamente em função da pressão parcial, como mostra a Figura 3.9.b. Não temos uma explicação simples para este resultado. Entretanto, na Figura 3.11. vemos um pequeno decréscimo da espessura em função da pressão parcial de hidrogênio e para estas espessuras os efeitos de superfície podem influenciar na medida total de  $N_d$ .

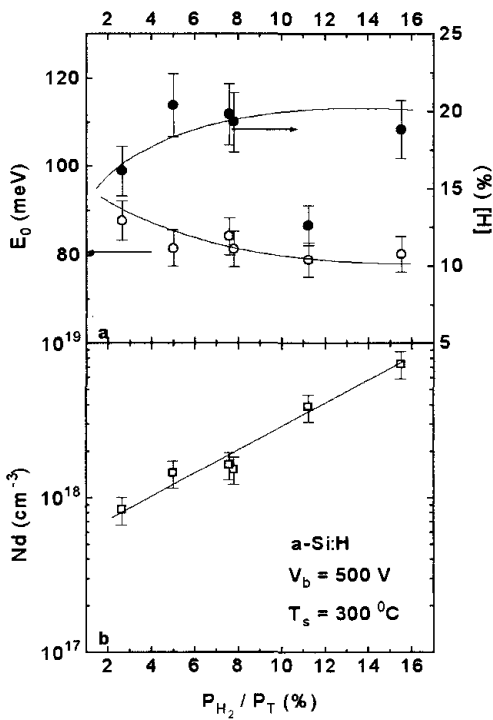


Figura 3.9. - a) Energia de Urbach e concentração atômica de hidrogênio e b) densidade de defeitos, em função da pressão parcial de  $H_2$ .

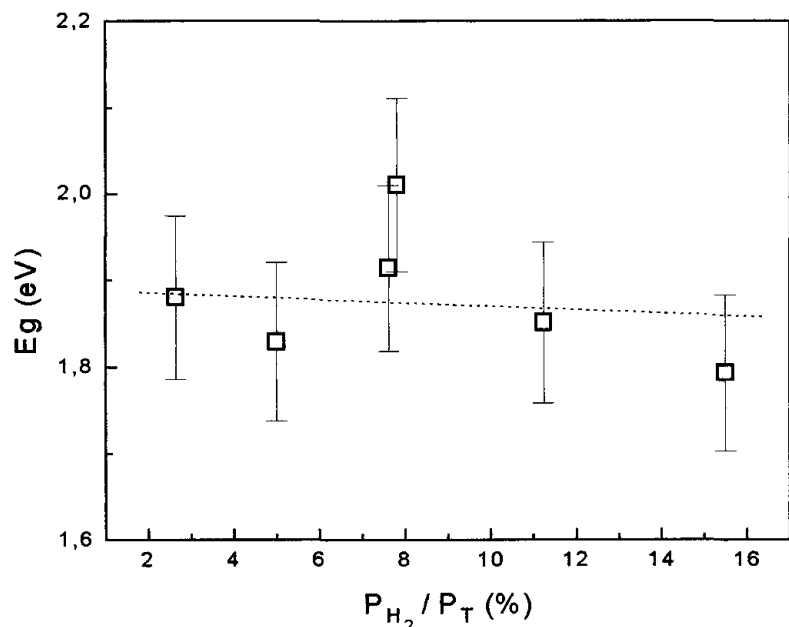


Figura 3.10. - Energia do gap segundo a definição de Tauc, em função da pressão parcial de  $H_2$ .



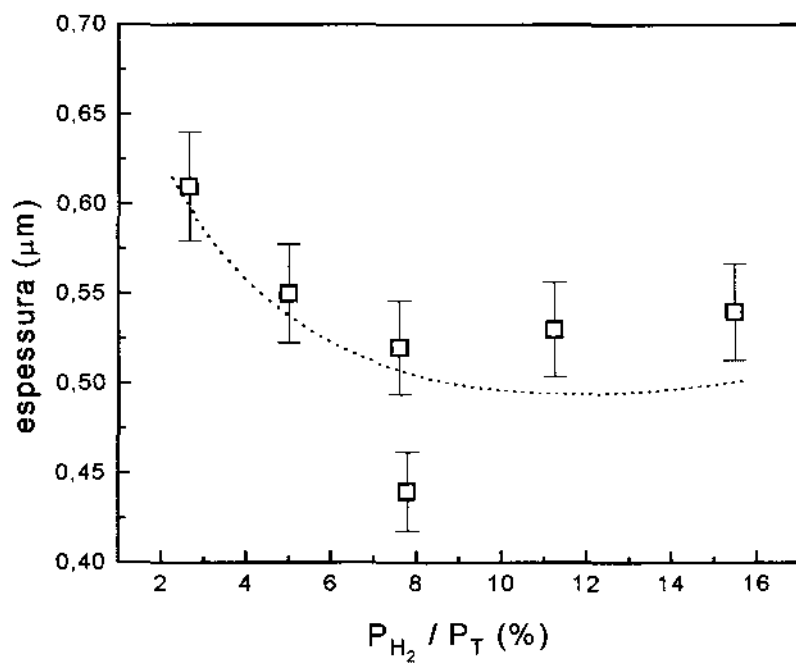


Figura 3.11. - Espessura dos filmes de a-Si:H em função da pressão parcial de H<sub>2</sub>.

### 3.4. Conclusões

De toda esta análise podemos obter algumas conclusões básicas quanto à obtenção de um filme de a-Si:H com baixa densidade de defeitos e baixa desordem:

- A influência da autopolarização produz efeitos diferentes no parâmetro de Urbach e na incorporação de hidrogênio para o a-Si:H e para o a-Ge:H.

- Em concordância com resultados anteriores<sup>1, 7</sup>, o principal parâmetro de fabricação que determina a desordem é a autopolarização do alvo. Para a-Si:H, usando  $V_b \approx 1000$  V, a hidrogenação ideal proposta por Jeffre<sup>y11</sup> é atingida (aproximadamente 6 %).

- Para a-Ge:H, o aumento de  $V_b$  deteriora a qualidade da amostra. Os efeitos diferentes dos parâmetros de deposição sobre as propriedades estruturais do a-Si:H e do a-Ge:H poderiam ser explicados pelas diferentes energias de ligação.

- Para ambos os materiais, pressões parciais de  $H_2$  acima de 5 % não provocam nenhuma mudança no conteúdo de hidrogênio.

Baseados nestas conclusões, decidimos depositar uma amostra de a-Si:H com os mesmos parâmetros da Tabela 3.1., mas com  $V_b = 1000$  V e pressão parcial de  $H_2$  de  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mbar (amostra "Si#58"). O resultado foi uma energia de Urbach de 70 meV, e densidade de defeitos de  $4,52 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Encontramos na literatura valores de  $E_0$  da ordem de  $55 \text{ meV}^{14}$ , ou seja, bem abaixo dos obtidos no nosso sistema. Referindo-se, porém, a amostras obtidas por *Glow Discharge*. Achamos que o limite na obtenção de amostras de maior qualidade reside no fato de os processos de deposição que acontecem num sistema de *RF sputtering* são muito mais violentos do que no *Glow Discharge*. A energia necessária para arrancar um átomo do alvo é muito maior do que a energia necessária para a dissolução de uma molécula gasosa.

A qualidade de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H encontrada por outros pesquisadores para amostras crescidas por *GD* é bem abaixo desta, como por exemplo I. Solomon e L. R. Tessler que encontram  $E_0$  entre 80 e 300 eV<sup>15</sup>. Como o nosso propósito é estudar a influência do carbono nas propriedades estruturais, achamos que a energia de Urbach e a densidade de defeitos obtidas no nosso experimento são adequadas para iniciar o estudo do a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Deste modo, escolhemos os parâmetros de deposição da amostra "Si#53" e "Si58" para a deposição das ligas de a-Si<sub>x-1</sub>C<sub>x</sub>:H, que serão estudadas no próximo capítulo.

### 3.5. Referências

- 1 M. Mulato, I.L. Torriani and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 164, (1993).
- 2 M.S. Brandt, A. Asano and M. Stutzmann, *Mat. Res. Symp. Proc.*, ed. by E. A. Schiff, M. J. Thompson, A. Madan, K. Tawada and P. G. LeComber, **297**, 201, (1993).
- 3 C. F. O. Graeff, M. Stutzmann and K. Eberhardt, *Phil. Mag. B*, **69**, 387, (1994).
- 4 G. Lucovsky, *Solar Cells*, **2**, 431, (1980).
- 5 M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16**, 3556, (1977).
- 6 C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona, *J. of Non-Cryst. Sol.*, **35 & 36**, 255, (1980).
- 7 F.C. Marques and I. Chambouleyron, *9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Proc.*, ed. by W. Palz, G. T. Wrixon and P. Helm, p.1042, (1989).
- 8 B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, ed. by John Wiley & Sons Inc., (1980).
- 9 K. Winer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1759, (1989).
- 10 F. A. Cotton, Wibinson and Gauss, *Basic Inorganic Chemistry*, (1987).
- 11 F. R. Jeffrey, H. R. Shanks, G. C. Danielson, *J. of Non-Cristalid Solids*, 261-266, **35 - 36**, (1986).
- 12 F. H. Karg, B. Hirschauer, W. Kasper and K. Pierz, *Sol. Energy. Mat.*, **22**, 169, (1991).
- 13 W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Westel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norbeerg, I. El Zawawi and M. L. Theye, *J. Appl. Phys.* **67**, 7430, (1990).
- 14 Por exemplo: S. H. Baker, W. E. Spear and R. A. Gibson, *Phil. Mag. B*, **62**, 213, (1990).
- 15 L. Tessler and I. Solomon, *Phys. Rev. B*, **52**, 10962, (1995).

# Capítulo 4.

## Ordem química e estrutural em $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

### 4.1. Introdução

Como visto na seção 1.2.1., o carbono apresenta várias possibilidades de ligação: C-C, C=C e C $\equiv$ C, e que destas ligações dependerão as propriedades óticas do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , tal como a energia do *gap*.

Sabe-se que para  $x=0.5$  e temperaturas e pressões adequadas, forma-se carbetto de silício cristalino ao invés de duas fases separadas: uma de carbono (grafítico ou diamante) e outra de silício. Isto se explica através das energias de ligação moleculares e da entropia do conjunto. A entropia de um meio com duas fases separadas é menor do que a de uma fase composta pela mistura dos dois elementos. Para valores de  $x$  diferentes de 0.5 e num material amorfo, este comportamento poderia, a princípio, apresentar resultados significativamente diferentes. Surge, neste ponto, o conceito de ordem química, a ser definido na continuação<sup>1</sup>:

#### Ordem química completa:

$x < 0.5$ : Todo átomo de carbono tem somente átomos de silício como primeiros vizinhos.

$x > 0.5$ : Todo átomo de silício tem somente átomos de carbono como primeiros vizinhos.

Em outras palavras, só são permitidas as **ligações heteronucleares** dos átomos minoritários.

#### Desordem química completa:

Para todo  $x$ , não existe ligação preferencial entre carbono e silício.

Conseqüentemente, são permitidas as **ligações homonucleares**.

O estudo de que tipo de estrutura será formada é um tema de muito interesse, já que esta é a que determina as propriedades opto-eletrônicas do material. Realizamos uma pesquisa bibliográfica em busca de estudos sobre a ordem química fora da estequiometria. Na Tabela 1 apresentamos o resultado de tal pesquisa, com os trabalhos divididos por

método de deposição, composição estudada, método de análise utilizado e as conclusões sobre ordem/desordem química do material. A coluna "depende" refere-se a trabalhos onde a ordem química depende dos parâmetros de deposição, trabalhos não-conclusivos e modelos teóricos<sup>1</sup>. A dependência da ordem química com os parâmetros de deposição é válida, porém o que procuramos neste trabalho não é esta dependência, mas uma tendência à ordem (ou desordem) mais fundamental, dependente das preferências nas ligações dos elementos envolvidos.

A Tabela 1 indica que a questão sobre ordem química não tem ainda uma solução. Ela demonstra também a grande quantidade de trabalhos em *Glow Discharge*, onde são usadas fontes gasosas ( $\text{CH}_4$  e  $\text{SiH}_4$ ), com relação aos trabalhos por *RF sputtering*, onde são usadas fontes sólidas. É difícil concluir sobre ordem química em trabalhos realizados por *Glow Discharge*, ou mesmo por *RF co-sputtering* onde se utilizam metano ou silano (ver Tabela 1). Na deposição por *GD*, as moléculas gasosas são quebradas parcialmente, tornando impossível o controle sobre a incorporação de hidrogênio. Visto que o carbono é incorporado na forma de radicais, a hibridização do mesmo já é do tipo  $sp^3$  antes de se ligar à estrutura do filme, dificultando portanto a formação de uma fase grafitica. Decidimos depositar amostras por *RF co-sputtering*, eliminando assim mais um parâmetro de deposição. Desta forma, a única variável independente durante o crescimento é a concentração de carbono, modificada variando as áreas relativas entre os alvos de silício e grafite, (ver seção 2.1.1.). É importante salientar, no entanto, que é necessário introduzir hidrogênio, pois do contrário a densidade de defeitos será tão alta que ao introduzir carbono em pequenas quantidades não seria possível observar mudanças no espectro de absorbância abaixo do *gap*. Decidimos assim utilizar um fluxo constante de hidrogênio, igual ao obtido no capítulo anterior para as amostras com menor densidade de defeitos.

---

<sup>1</sup>Este modelos assumem "a priori" ordem ou desordem química, e daí obtém as constantes óticas do material.

Método de deposição	Composição	Método de análise	S	N	depende	Ref.
SP. Ar+Si+Grafito	$0 < x < 1$	$H_2$ effusion			X	2
	$0 < x < 1$	IR		X		3
	$x < 0.5$	XPS, $H_2$ effusion	X			4
	$0.5 < x$			X		
	$0 < x < 1$	XPS, IR			X*	5
SP. Ar+SiH <sub>4</sub> Grafito	$x < 0.5$	Raman	X*			6
	$0.5 < x$			X*		
GD. SiH <sub>4</sub> +CH <sub>4</sub>	$0 < x < 1$	PL	X*			7
	$x < 0.5$	IR		X		3
	$x < 0.5$	IR	X			8
	$x < 0.5^{\#}$	IR		X*		9
	$0 < x < 1$	IR		X		10
	$0 < x < 1$	EXAFS	X			11
	$x < 0.5$	Electron Diffraction	X			12
	$x < 0.20$	NMR		X		13
	$x < 0.20$	IR		X		14
	$x < 0.5$	EXAFS	X			15
	$0.5 > x$			X		
	$0 < x < 1$	Raman			X	16
	$x < 0.5$	IR	X			17
	$0.5 < x$			X		
	$0.2 < x < 0.8$	IR			X	18
	$x < 0.2$	IR	X			19
	$0.2 < x < 0.7$			X		
	$0 < x < 0.6$	XPS	X			20
	$0.2 < x < 1$	Raman			X	6
	$x < 0.5$	Electron Diffraction	X			21
	$x = 0.5$			X		
	$x < 0.4$	X-Ray emission		X		22
	$x > 0.6$		X			
	$x < 0.5$	X-Ray Abs. Spectroscopy			X	23
	$0.26 < x < 0.6$	EXAFS	X			24
	$0 < X < 1$				X	25
GD. SiH <sub>4</sub> +CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	$0 < x < 0.6$	XPS, AES	X			26
	$0.2 < x < 0.6$	XPS	X			27
Evaporação de c-SiC	$x = 0.5$	XPS	X			21
	$0 < X < 1$	TEORIA		X		28
	$0 < X < 1$				X	29
	$0 < X < 1$				X	30
	$x = 0.5$				X	31
	$0 < X < 1$				X	32

Tabela 1. Debate sobre ordem química em a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

SP = Sputtering

GD = Glow Discharge

IR = Infrared spectroscopy

XPS = X-Ray Photoemission Spectroscopy

PL = Photoluminescence

EXAFS = Extended X-ray absorption fine structure

Raman = Raman spectroscopy

AES = Auger Electron Spectroscopy

#Estimado

\*Deduzido dos resultados mostrados no trabalho.

Nos trabalhos em que se utilizam caracterizações de superfície, como *X-Ray Photoemission Spectroscopy* (XPS), *Auger Electron Spectroscopy* (AES) e *Ultra-violet Photoemission Spectroscopy* (UPS)<sup>4,5,21,27,28</sup>, o método de análise pode levar a conclusões errôneas devido ao fato destas serem técnicas de superfície. A superfície geralmente está contaminada, fazendo-se necessária uma limpeza da mesma, através de *sputtering* ou esquentando a amostra. Ambos os tratamentos podem levar a mudanças nas ligações moleculares do filme. Neste trabalho analisamos as amostras por espectroscopia de infravermelho, pois acreditamos ser esta uma técnica confiável para estudarmos as diferentes ligações do silício e do carbono. Outras técnicas de medida auxiliares utilizadas neste trabalho foram espectroscopia de transmissão no visível e *PDS* para determinação das propriedades óticas, e *RBS* para a determinação da concentração de carbono (ver capítulo2).

## 4.2. Crescimento e caracterização dos filmes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H

As amostras foram crescidas por *RF co-sputtering*. Os parâmetros de deposição foram mantidos constantes, ou seja, usando os mesmos anteriormente determinados para a obtenção de um filme de a-Si:H de boa qualidade (capítulo 3). Tais parâmetros podem ser vistos na Tabela 2.

Temperatura do substrato	Pressão de base	Pressão de trabalho	Pressão parcial de H <sub>2</sub>	Autopolarização do alvo
300 C	1.10 <sup>-6</sup> mBar	1.10 <sup>-2</sup> mBar	1.10 <sup>-3</sup> mBar	1000 V

Tabela 2 - Parâmetros de deposição de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H por *RF co-sputtering* mantidos constantes.

A variação da concentração de carbono foi feita utilizando um alvo de grafito e pedaços de silício cristalino sobre o mesmo, tal como descrito na seção 2.1.1.



### 4.3. Resultados e discussões

Os espectros de infravermelho obtidos para diferentes concentrações de carbono são representados na Figura 2.1. Não foram plotados todos os espectros nesta Figura, para melhor observação dos picos. Os espectros podem ser divididos em três regiões principais escolhidas arbitrariamente: região A ( $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ), região B ( $870\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ ), e região C ( $1900\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ ). Estes espectros não apresentam picos na região entre  $2900\text{ }3000\text{ cm}^{-1}$  associados às vibrações  $\text{CH}_n$  ( $n=1,2,3$ ) *stretching*<sup>10</sup>, nem os picos na região entre  $1300\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$  associados às vibrações  $\text{Si-CH}_3$ <sup>10</sup>. Somente a amostra com  $x=0,57$  apresenta um pequeno pico a  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Estes picos são muito comuns em espectros de materiais depositados usando metano como fonte de carbono<sup>8,9,14,33,34,35,36,73</sup>. Isto deve-se ao fato do carbono não se separar completamente do hidrogênio, resultando no final em muitos radicais  $\text{CH}_n$  ligados ao filme. A ausência destes picos leva-nos a associar o pico em  $780\text{ cm}^{-1}$  da região A (ver Figura 4.2.) às vibrações  $\text{Si-C stretching}$ <sup>36,3</sup>, e não às vibrações  $\text{Si-CH bending}$ , como associam outros autores<sup>10</sup>.

Como resultado preliminar, temos que a quantidade de hidrogênio ligado ao carbono é muito pequena em nossas amostras. Este resultado é vantajoso para o estudo da ordem química pela facilidade de deconvolução dos picos e também porque amostras com grande quantidade de hidrogênio ligado ao carbono podem evitar a formação de outras configurações do elemento. Por exemplo, um radical metílico  $\text{CH}_3$  somente poderá ligar tetragonalmente. D. R. McKenzie et al. já demonstraram que o conteúdo de hidrogênio tem influência na ordem química<sup>23</sup>.

O outro pico da região A, a aproximadamente  $640\text{ cm}^{-1}$ , é associado às vibrações  $\text{Si-H}_n$  *wagging*<sup>37</sup>. Na região B encontramos dois picos, um a aproximadamente  $890\text{ cm}^{-1}$  associado às vibrações  $\text{Si-H}_2$  *bending*, e outro a  $1000\text{ cm}^{-1}$  associado a vibrações  $\text{C-H bending}$ , onde o carbono é parte de uma ligação aromática, e a ligação  $\text{C-H}$  está no mesmo plano que o aromático<sup>38</sup>. Este pico às vezes é também associado à vibração  $\text{C-H stretching}$ , ou à vibração de oxigênio ligado ao silício. De qualquer maneira, este pico é muito pequeno e aproximadamente constante mesmo para altas concentrações de carbono. Isto reforça a hipótese de pouco hidrogênio ligado ao carbono. Na região C temos os bem estudados picos a  $2000\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações  $\text{Si-H stretching}$ , e a  $2100\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações  $\text{Si-H}_2 stretching$ , ou ainda associado às vibrações  $\text{Si-H stretching}$  em superfícies<sup>37</sup>.

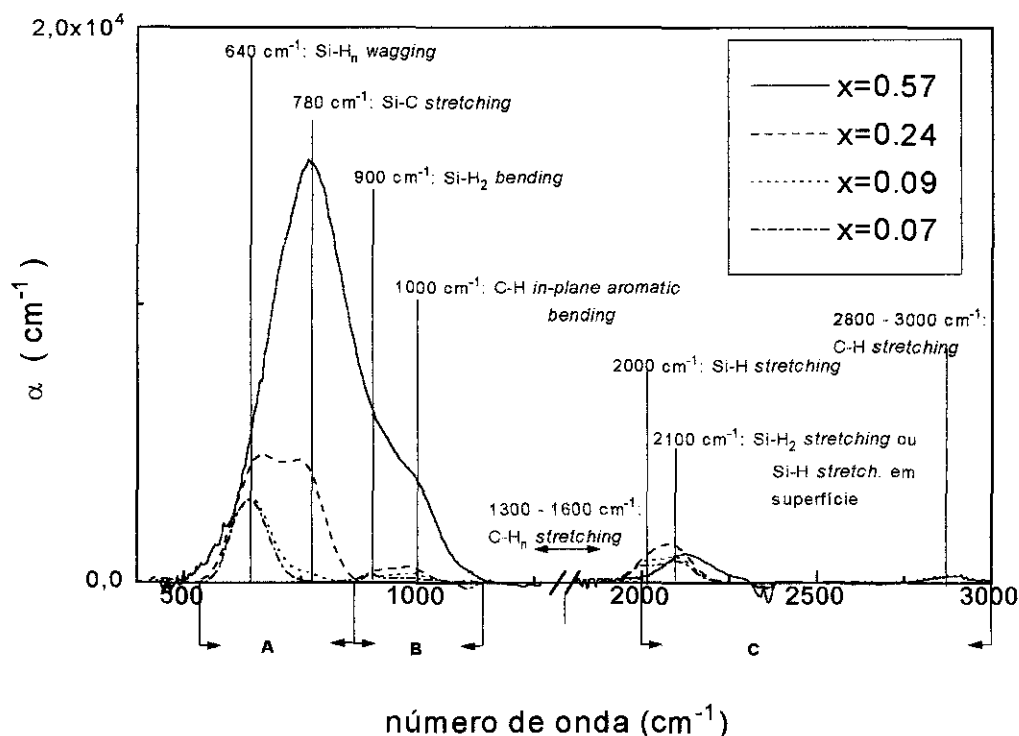


Figura 2.1. - Alguns dos espectros típicos de infravermelho obtidos para as amostras de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .

Sabe-se que é possível calcular a concentração de hidrogênio ligado ao silício a partir das vibrações *Si-H wagging* ( $640\text{ cm}^{-1}$ ) ou *Si-H*, *Si-H<sub>2</sub> stretching* ( $2000$  e  $2100\text{ cm}^{-1}$  respectivamente)<sup>37</sup>. De fato, no capítulo 3 foi usada a vibração *wagging* para obter [H]. Porém, devido à convolução do picos  $640\text{ cm}^{-1}$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  na região A, em amostras com alta concentração de carbono (Figura 2.1.), decidimos calcular a concentração de hidrogênio a partir dos picos  $2000$  e  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Langford et al.<sup>39</sup> sugerem a seguinte relação para calcular a quantidade de hidrogênio usando as áreas destes picos:

$$N_{\text{H}} = A_{2000} I_{2000} + A_{2100} I_{2100} \quad (4.1)$$

onde  $I_{2000}$  e  $I_{2100}$  são as áreas dos picos a  $2000$  e  $2100\text{ cm}^{-1}$  respectivamente e  $A_{2000}$  e  $A_{2100}$  são os respectivos fatores de proporcionalidade. Em princípio, deveríamos ter duas contribuições distintas para  $I_{2100}$ : uma devido aos mono-hidretos na superfície, e outra devida aos di-hidretos. Assim, a Equação (1) apresentaria três termos diferentes. Lucovsky et al. mostraram, porém, que as configurações de ligação do hidrogênio em  $a\text{-Si:H}$  são determinadas por uma distribuição randômica entre os sítio avaliáveis<sup>40</sup>. Baseado

nesta afirmação, Langford supõe que a integral do pico a  $2100\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{2100}$ ), devido aos mono-hidretos na superfície, deve ser proporcional à integral devida aos di-hidretos, o que leva à Equação (4.1). As constantes de proporcionalidade são<sup>39</sup>

$$A_{2000} = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$$

e

(4.2)

$$A_{2100} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}.$$

O uso dos picos de *stretching* é criticado por muitos autores<sup>37</sup>, principalmente por serem muito menos intensos que o pico de *wagging* a  $640\text{ cm}^{-1}$ . Langford mostra, entretanto, que através dos fatores de proporcionalidade propostos por ele, a concentração de hidrogênio é a mesma obtida ao utilizar-se qualquer uma das duas vibrações, assumindo um erro de 10 %, como se vê na Figura 4.2.

Como a absorção de infravermelho é um fenômeno local<sup>ii</sup>, achamos que é válido o uso das constantes da Equação (4.2) para os filmes de  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ .

---

<sup>ii</sup> Como vimos na seção 2.2.1., trata-se da vibração de uma molécula, com pouca influência dos átomos vizinhos.

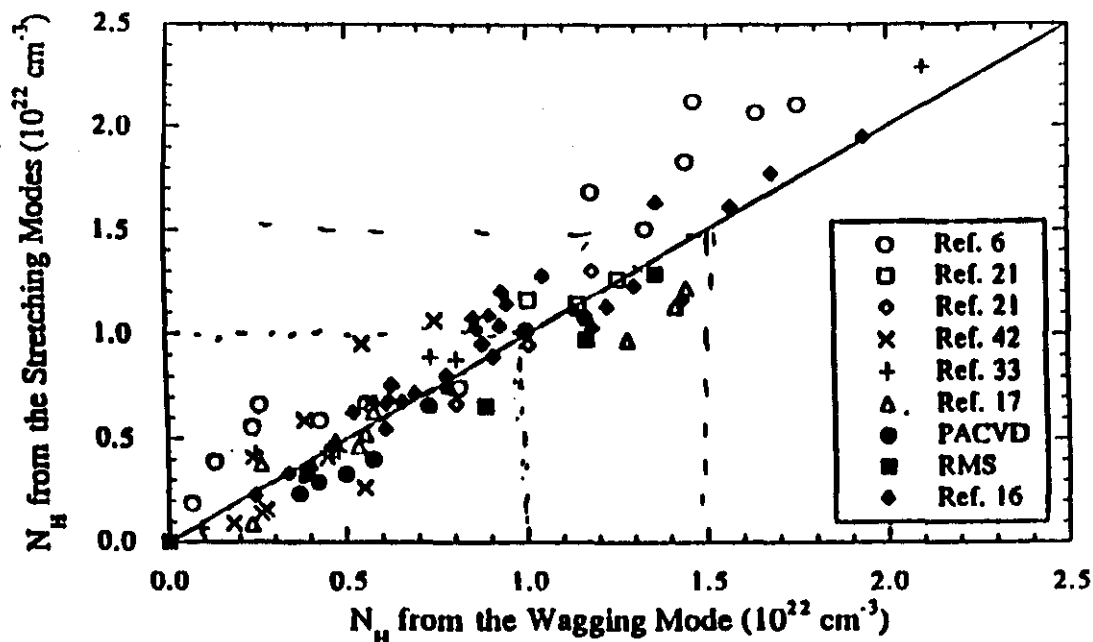


Figura 4.2. - Comparação da concentração atômica calculada pelos modos *wagging* ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ) e pelos modos *stretching* ( $2000\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>39</sup>.

A Figura 4.3. é uma ampliação da região C dos espectros. Note-se que a amostra com  $x=0.57$  apresenta um deslocamento dos picos para  $2140 \text{ cm}^{-1}$ , associado a vibrações  $\text{Si-H}_2$  *stretching* com o silício ligado a um carbono<sup>41</sup>. Como foi dito na seção 2.2.1., o pico de luminescência depende do dipolo elétrico formado pela molécula. Assim, devido à grande eletronegatividade do carbono em relação ao silício e ao hidrogênio, o mesmo acaba distorcendo o dipolo elétrico da molécula, provocando um deslocamento do pico de vibração para um número de onda maior. Como não há fator de proporcionalidade proposto na literatura para este modo, usamos  $A_{2100}$  para esta amostra. O erro que pode estar sendo introduzido neste procedimento seria o de subestimar a concentração de hidrogênio, pois seria de se esperar um fator de proporcionalidade maior para  $I_{2140}$  devido à maior constante de força desta ligação.

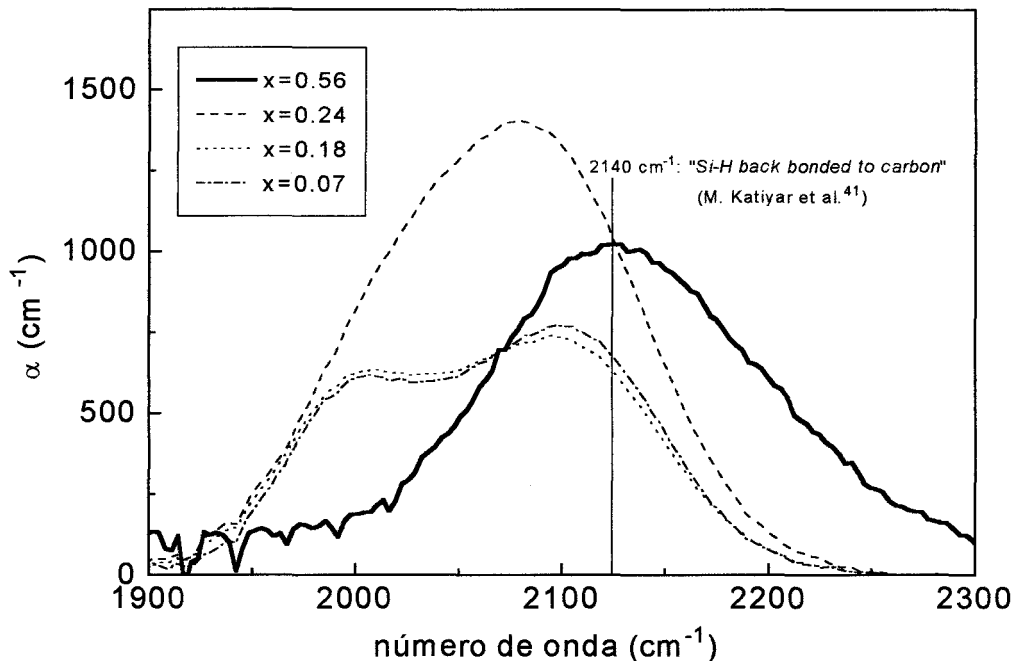


Figura 4.3. - Região entre 1950 e 2300  $\text{cm}^{-1}$  mostrando as vibrações Si-H e  $\text{SiH}_2$  stretching, para algumas das amostras de  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ .

A concentração relativa de hidrogênio ligada ao silício [H] será dada por:

$$[H] = \frac{N_H}{(1-x) \cdot N_{\text{Si}} + x \cdot N_{\text{C}}} \quad (3)$$

onde  $N_{\text{Si}} = 5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  e  $N_{\text{C}} = 1,13 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  são respectivamente as densidades atômicas do silício e do carbono, podendo ser obtidas numa Tabela periódica.

Na Figura 4.4. temos que a concentração relativa de hidrogênio ligado ao silício em função do conteúdo de carbono aumenta entre  $x = 0$  e  $x = 0,2$  e acima deste valor permanece praticamente constante, em torno de 25 %.

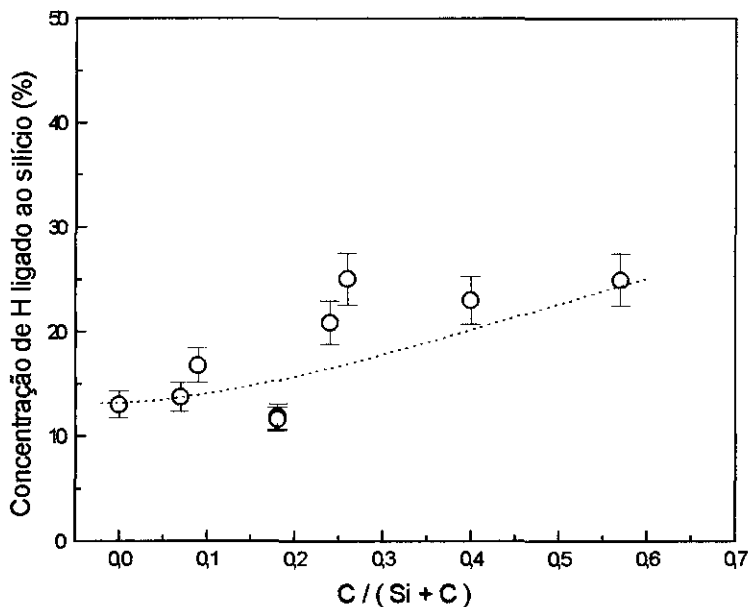


Figura 4.4. - Concentração de hidrogênio ligado ao silício em função da concentração de carbono.

Os dois picos da região A da Figura 2.1. são de difícil deconvolução para valores grandes de  $x$ . Usamos então um método indireto para estimar a área de ambos picos sem ajustes de curvas teóricas, o qual descreveremos a seguir: Como já citado, Langford et al.<sup>39</sup> sugerem um fator de proporcionalidade a fim de estimar o conteúdo de hidrogênio ligado ao silício pela vibração *wagging* ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ), o qual chamaremos  $I_{640}$ . Podemos portanto escrever

$$A_{640}I_{640} \approx A_{2000}I_{2000} + A_{2100}I_{2100}, \quad (4.4)$$

e então

$$I_{640} = \frac{A_{2000}}{A_{640}} I_{2000} + \frac{A_{2100}}{A_{640}} I_{2100} \quad (4.5)$$

Integrando o espectro em toda a região A, e subtraindo o resultado de  $I_{640}$  obtido pela Equação (4.5), temos como resultado uma estimativa da evolução do modo Si-C *stretching* ( $780 \text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 4.5(a) mostra a área do modo Si-C obtida por este método

em função do conteúdo de carbono. Pode ver-se claramente que esta área aumenta somente para valores de  $x$  superiores a 0,20. Este resultado sugere que para  $x < 0,20$  o carbono forma preferencialmente ligações homonucleares e acima deste valor este começa a ligar-se heteronuclearmente com o silício.

A razão entre a área  $I_{2100}$  e a área total da Figura 4.3 ( $I_{2000} + I_{2100}$ ) é muito usada para avaliar a quantidade de hidrogênio ligada em superfícies. Vemos na Figura 4.5(b) que esta relação se mantém constante até 20 % de carbono e acima deste valor há um grande incremento nesta razão. Trabalhos prévios sugerem que o carbono induz a formação de *microbolhas*<sup>42</sup>. O resultado que obtivemos aqui concorda com estes autores, na medida em que a quantidade de *microbolhas* só aumenta quando o carbono começa a se ligar heteronuclearmente.

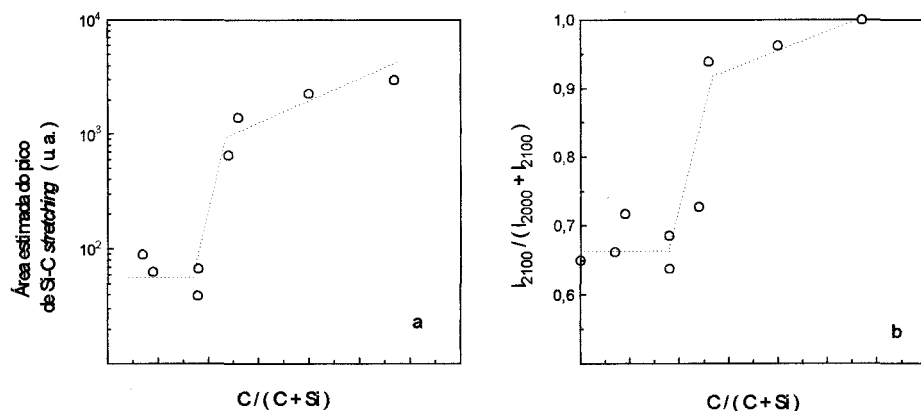


Figura 4.5 - (a) Área da vibração Si-C *stretching* ( $780\text{cm}^{-1}$ ) e (b) relação entre os modos vibracionais de hidrogênio ligado a superfície e o total, ambos em função do conteúdo de carbono.

Estes resultados indicam que não há ordem química para  $x < 0,20$ . Ao comparar com resultados de outros autores que usam a mesma técnica de deposição, vemos que nosso resultado contradiz o de Y. Katayama et al.<sup>4</sup>. Estes deduziram que nos filmes ricos em silício, os átomos estão ligados heteronuclearmente. No trabalho de Katayama, a

densidade atômica total foi estimada por *XPS* e evolução térmica. Estes resultados foram comparados com as densidades atômicas do silício cristalino e do carbetto de silício cristalino. Achemos pobre a afirmação de ordem química baseada em densidade atômica, pois é possível obter a mesma densidade atômica para diferentes configurações atômicas. J. Robertson, baseado em medidas de emissão de Raios X de Wiech et al.<sup>22</sup>, obtém um comportamento similar para a ligação Si-C em função da concentração de Carbono<sup>43</sup>. Ainda mais, Wiech cita um trabalho ainda não publicado de W. Zahorowsky et al.<sup>44</sup>, onde os mesmos afirmariam a partir de medidas de espectroscopia *Raman*, que “existiria uma mudança brusca da rede de  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$  para  $x$  em torno de 0,4”. Todos estes resultados nos levam a acreditar que realmente existe uma mudança na preferência das ligações para concentrações de carbono em torno de 20 %

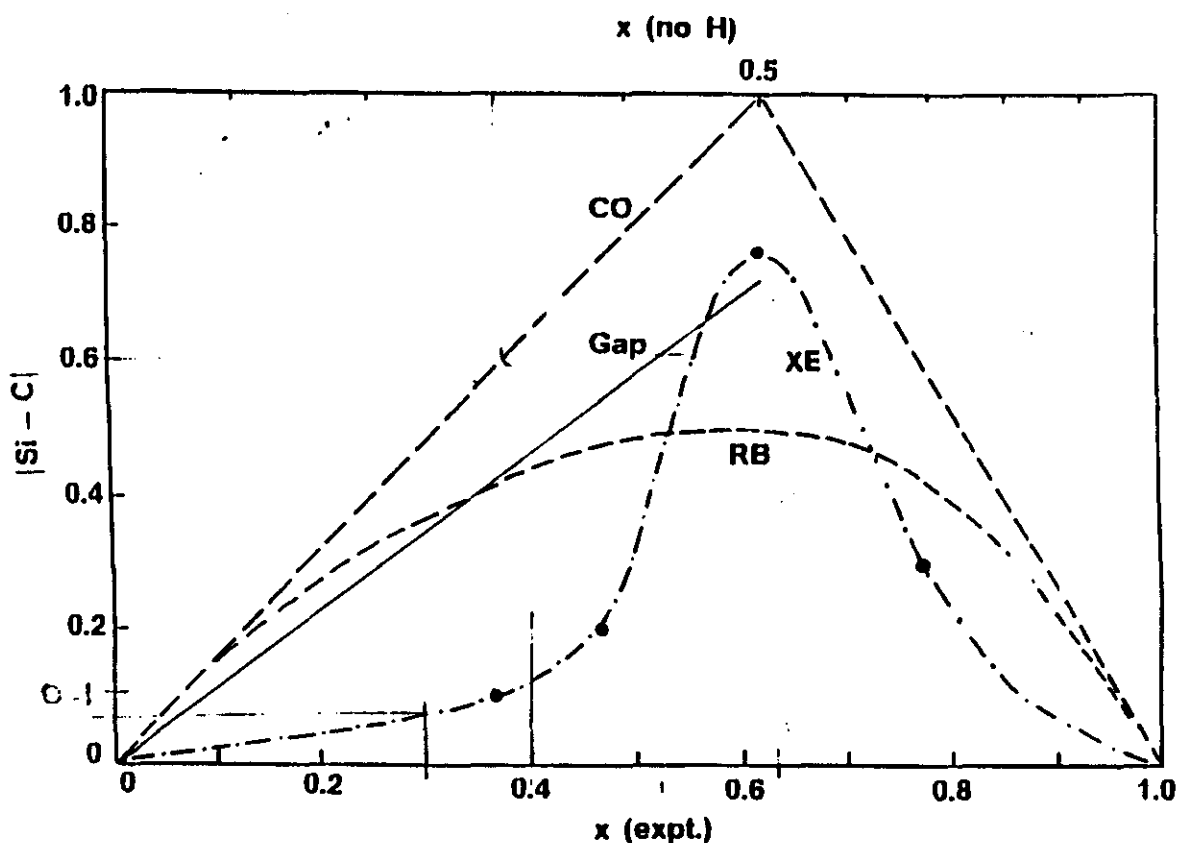


Figura 4.6. - Concentração das ligações Si-C estimada por emissão de Raios X (curva XE), estimada teoricamente supondo ordem química completa (curva CO) e estimada teoricamente supondo ligações randômicas (curva RB), como funções da concentração de carbono<sup>32</sup>.



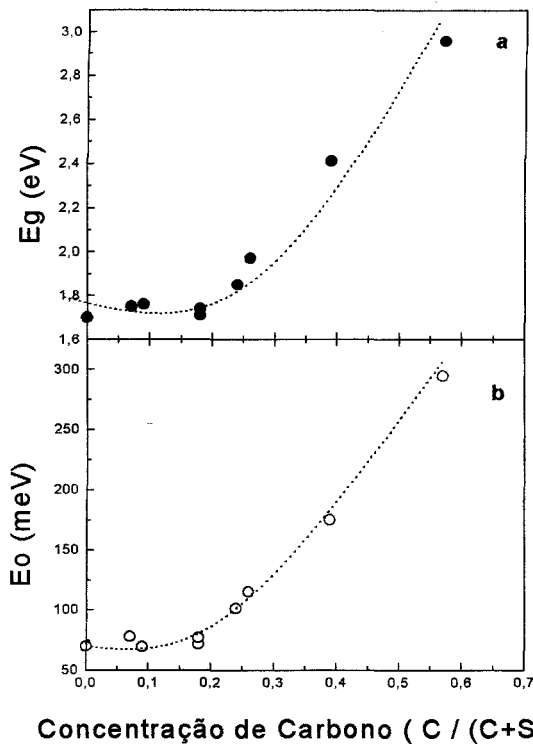
A seguir, relacionaremos os resultados anteriores com os resultados das medidas óticas.

A Figura 4.7(a) mostra que a energia do *gap* de *Tauc* aumenta significativamente apenas para  $x > 0,20$ . A energia de *Urbach*, que nos indica a desordem do filme, também aumenta consideravelmente somente para  $x > 0,20$  (ver Figura 4.7(b)). Este fato indicaria que para  $x < 0,20$  temos ligações homonucleares, mas além disso estas ligações seriam do tipo grafíticas, onde os estados  $\pi$  definem o *gap*<sup>32</sup> (ver seção 1.2.3.). A constância na energia de *Urbach* para  $x < 0,20$  pode ser explicada em termos do número de coordenação. A coordenação ideal de uma rede amorfa calculada por Phillips<sup>iii</sup> é de 2,45<sup>45</sup>. Como o grafito tem coordenação três, a coordenação média dos filmes tende ao valor ideal quando o carbono forma ligações C=C.

Para  $x > 0,20$ , devido às ligações heteronucleares, o *gap* aumenta até 3,1 eV para  $x = 0,57$ . Este é o mesmo valor obtido por outros autores para materiais feitos por *RF sputtering* com pressão parcial hidrogênio/argônio em torno de 10%<sup>2</sup>. A cauda de *Urbach* também aumenta para  $x > 0,20$ , pois os átomos ligados heteronuclearmente têm coordenação quatro, resultando em um número de coordenação média mais distante que o ideal sugerido por Phillips.

---

<sup>iii</sup> Este cálculo é feito correlacionando o número de vínculos com as forças de torção, e estas com a coordenação média. Logo, Phillips impõe que o número de vínculos para obter a maior relaxação deve ser igual à dimensão espacial (3).



Concentração de Carbono ( C / (C+Si) )

Figura 4.7 - (a) Energia do *gap de Tauc* e (b) energia de *Urbach*, ambas em função do conteúdo de hidrogênio.

Como mencionamos na seção 2.2.3., os métodos de análise propostos na literatura para obter a densidade de defeitos através das medidas de *PDS* são dos mais variados. Mas no caso de materiais onde o *gap* ou a energia de *Urbach* variam muito, nenhum destes métodos é convincente. No Apêndice II discutimos cada um destes métodos e propomos uma alternativa de cálculo. O método proposto neste Apêndice sugere que a densidade de defeitos é proporcional ao coeficiente de absorção no meio do *gap* ( $\alpha(E_g/2)$ ).

A Figura 4.8 mostra  $\alpha(E_g/2)$  em função do conteúdo de carbono, indicando novamente um crescimento apenas para  $x > 0,20$ . Isto concorda com o aumento da coordenação média somente depois de 20 % de carbono. Em outras palavras, o aumento da coordenação média aumenta o *stress* da rede, criando mais ligações pendentes.

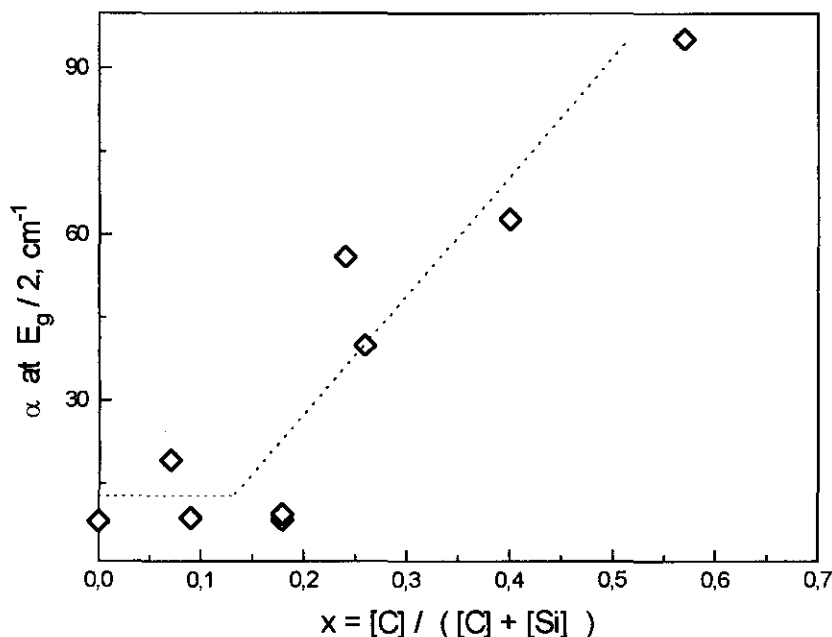


Figura 4.8 - Coeficiente de absorção na metade do *gap*.

Todas as medidas levam à conclusão de que, para  $x < 0,20$ , carbono tende a se ligar com carbono formando ligações gráficas, enquanto que para  $x > 0,20$  há tendência a formação de ligações Si-C. É importante esclarecer que isto não significa que todas as ligações sejam homonucleares ou heteronucleares para  $x < 0,20$  e  $x > 0,20$  respectivamente. Qual seria a razão para esta mudança na tendência em 20 %?

Se observarmos os valores das energias de ligação entre Si-Si, Si-C, C-C e C=C<sup>46</sup>, temos que para C=C a energia de ligação é muito maior, o que explicaria a tendência de formar grafito a baixas concentrações. Para explicar a tendência a ordem local para  $x < 0,20$ , suponhamos que temos dois átomos de carbono e dois átomos de silício. Podemos formar com eles três ligações diferentes:

- i) Si-C, Si-C (caso heteronuclear);
- ii) Si-Si, C-C (caso homonuclear com carbono tetraédrico) e
- iii) Si-Si, C=C (caso homonuclear com carbono gráfico)

Ao somarmos a energia dispensada na formação de cada um destes casos, teremos:

$$E_i = 2 E_{\text{Si-C}} = 602 \text{ KJ/mol}$$

$$E_{ii} = E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{C-C}} = 582 \text{ KJ/mol}$$

(7)

$$E_{iii} = E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{C-C}} = 824 \text{ KJ/mol}$$

Vemos que  $E_i$  é maior que  $E_{ii}$ , o que faz com que o caso  $i$  seja o mais energeticamente favorável dentre os dois. Agora,  $E_{iii}$  é maior em aproximadamente 200 KJ/mol que  $E_i$ , fato que favorece a formação de grafito, como no caso de  $x < 0,20$ . Isto não ocorre, porém, para  $x > 0,20$ . Sabe-se, porém, que para temperaturas e pressões adequadas, o silício e o carbono tendem a formar carvão de silício e não duas fases de silício e carbono. Acreditamos que a energia extra necessária para a formação de SiC vem da entropia. Ou seja, se temos um sistema com duas fases separadas de dois elementos diferentes, a entropia será menor do que a de um sistema com apenas uma fase composta pela mistura de dois elementos. Esta energia extra seria a necessária para a formação de ligações heteronucleares. Quando o valor de  $x$  diminui, a diferença na entropia entre o sistema de duas fases e o de uma fase diminui também, até que a energia extra não seja suficiente para superar a energia de formação de ligações gráficas. Na Figura 4.9 representamos a energia livre de Gibbs e a energia de formação do sistema  $i$ , em função da concentração da carbono, e a energia de ligação do sistema  $iii$ .

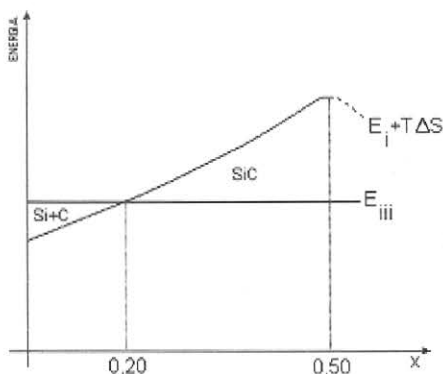
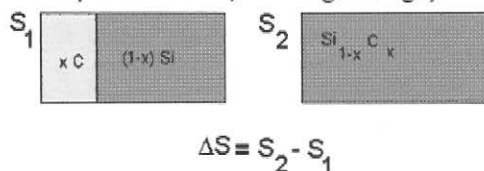


Figura 4.9 - Representação esquemática da competição entre as energias de ligação e a energia devido à entropia.

## 4.4. Conclusões

- Depositando filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  por *RF co-sputtering* pode-se ver claramente a evolução da ordem química e estrutural destes filmes em função do conteúdo de carbono.
- Com taxas menores de 20 % de carbono, confirmamos que não há ordem química e o carbono está possivelmente ligado em conglomerados grafiticos. Acima de 20 %, o carbono começa a se ligar ao silício.
- As ligações heteronucleares promovem a formação de *voids* de silício.
- As ligações heteronucleares promovem o aumento da desordem e o aumento da densidade de defeitos.
- O coeficiente de absorção a  $E_g/2$  parece ser um método adequado para estimar a evolução da densidade de defeitos por *PDS* em materiais de *gap* variável (ver Apêndice II). Porém, este método não fornece o valor absoluto da densidade de defeitos.

## 4.5. Referências

- 1 K. Mui and F. W. Smith, Phys. Rev. B, **35**, 8080, (1987).
- 2 T. Shimada, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, J. Appl. Phys., **50**, 5530, (1979).
- 3 A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, and T. Shimizu, J. Appl. Phys., **53**, 7299, (1982).
- 4 Y. Katayama, T. Shimada, and K. Usami, Phys. Rev. Lett., **46**, 1146, (1981).
- 5 Y. Katayama, K. Usami, and T. Shimada, Phil. Mag., **43**, 283, (1981).
- 6 Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsushi, S. Tabata, and S. Tsuboi, Sol. State Commun., **48**, 1071, (1983).
- 7 R. S. Sussmann, and R. Ogden, Phil. Mag. B, **44**, 137, (1981).
- 8 D. R. McKenzie, J. Phys. D: Appl. Phys., **18**, 1935, (1985).
- 9 R. Rizzoli, R. Galloni, F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, G. Crovini, P. Rava, and A. Madan, in *12th. European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pg. 366, (1994).
- 10 H. Wieder, M. Cardona, and C. R. Guarnieri, Phys. Stat. Sol. (b), **92**, 99, (1979).
- 11 S. Pascarelli, F. Boscherini, S. Mobilio and F. Evangelisti, Phys. Rev. B, **45**, 1650, (1992).
- 12 J. Taftø and F. J. Kampas, Appl. Phys. Lett., **46**, ?, (1985).
- 13 M. A. Petrich, K. K. Gleason and J. A. Reimer, Phys. Rev. B, **36**, 9722, (1987).
- 14 A. H. Mahan, B. von Roedern, D. L. Williamson, and A. Madan, **57**, 2717, (1985).
- 15 C. Meneghini, S. Pascarelli, F. Boscherini, S. Mobilio, and F. Evangelisti, J. of Non-Crys. Solids, **137&138**, 75, (1991).
- 16 A. Chehaidar, R. Carles, A. Zwick, C. Meunier, B. Cros, and J. Durand, J. of Non-Crys. Solids, **169**, 37, (1994).

- 17 K. Mui, D. K. Basa, F. W. Smith, and R. Corderman, *Phys. Rev. B*, **35**, 8089, (1987).
- 18 Y. Catherine and G. Turban, *Thin Solid Films*, **60**, 193, (1979).
- 19 R. Galloni, R. Rizzoli, C. Summonte, F. Demichelis, F. Giorgis, C. F. Pirri, E. Tresso, G. Ambrosone, C. Catalanotti, U. Coscia, P. Rava, G. DellaMea, V. Rigato, A. Madan and F. Zignani, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **336**, 517, ed. by Materials Research Society, (1994).
- 20 M. De Seta, S. L. Wang, F. Fume and F. Evangelisti, *Phys. Rev. B*, **47**, 7041, (1992).
- 21 D. R. McKenzie, G. B. Smith, Z.Q. Liu, *Phys. Rev. B*, **37**, 8875, (1988).
- 22 G. Wiech, W. Zahorowsky and G. Weiser, *J. of Non-Cryst. Solids*, **114**, 483, (1989).
- 23 D. R. McKenzie, S. D. Berger and L. M. Brown, *Solid State Commun.*, **59**, 325, (1986).
- 24 S. Pascarelli, F. Boscherini, S. Mobilio and F. Evangelisti, *Phys. Rev. B*, **45**, 1650, (1992).
- 25 Y. Catherine, A. Zamouche, J. Bullot, and M. Gauthier, *Thin Solid Films*, Finochi, and G. Galli, *Phys. Rev. B*, (1994).**109**, 145, (1983).
- 26 S. E. Hicks, A. G. Fitzgerald and S. H. Baker, *Phil. Mag. B*, **62**, 193, (1990).
- 27 T. Takeshita, *J. Appl. Phys.*, **71**, 5395, (1980).
- 28 B. K. Agrawal, P. S. Yadav, and B. K. Ghosh, *Phys. Rev. B*, **39**, 7876, (1989).
- 29 F. Finochi, and G. Galli, *Phys. Rev. B*, **50**, 7393, (1994).
- 30 P. C. Kelires, *Europhys. Lett.*, **14**, 43, (1991).
- 31 J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, **49**, 16349, (1994).
- 32 J. Robertson, *Phil. Mag. B*, **66**, 615, (1992).
- 33 N. Saito, T. Yamada, T. Yamaguchi, I. Nakaaki, and N. Tanaka, *Phil. Mag. B*, **52**, 987, (1985).
- 34 F. Demichelis, G. Grovini, C. F. Pirri, E. Tresso, R. Galloni, R. Rizzoli, C. Summonte, F. Zignani, P. Rava, and A. Madan, *Phil. Mag. B*, **69**, 377, (1994).

- 35 S. Z. Han, H. M. Lee, H. Kwon, J. of Non-Crys. Sol., **170**, 199, (1994).
- 36 A. Guivarc'h, J. Richard, and M. Le Contellec, J. Appl. Phys., **51**, 2167, (1980).
- 37 M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b), **118**, 463, (1983).
- 38 D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, N. Savvides and L. C. Botten, Phil. Mag. B, **48**, 341, (1983).
- 39 A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Landford, and N. Maley, Phys. Rev. B, **45**, 13367, (1992).
- 40 G. Lucovsky, G. N. Parsons, C. Wang, B. N. Davidson and D. V. Tsu, Solara Cells, **27**, 121 (1989); G. Lucovsky, B. N. Davidson, G. N. Parsons and C. Wang, J. Non-Cryst. Solids, **114**, 154, (1989).
- 41 M. Katiyar, Y. H. Yang, J. R. Abelson, J. Appl. Phys., **78**, 1659, (1995).
- 42 R. R. Koropeki, F. Alvarez, and R. Arce, J. Appl. Phys., **69**, 7805, (1991).
- 43 J. Robertson, Adv. in Phys., **35**, 317, (1986).
- 44 W. Zahorowsky, G. Wiech, H. Mell and G. Weiser, to be published.
- 45 J. C. Phillips, J. of Non-Crys. Sol., **34**, 153, (1979).
- 46 F. A. Cotton, G. Wibinson and P. L. Gauss, *Basic Inorganic Chemistry*, ed. by John Willey & Sons, (1987).



## Capítulo 5.

# Estudo da fotoluminescência de carbono amorfo hidrogenado depositado por *Glow Discharge* sob diferentes tensões de polarização

### 5.1. Introdução

Sabe-se que o bombardeamento do filme durante o processo de crescimento induz a formação de estados  $sp^2$ .<sup>1</sup> Neste capítulo estudaremos a formação das ligações  $\pi$  em função da tensão de polarização dos substratos e a influência das mesmas na recombinação radiativa dos portadores criados por excitação luminosa (fotoluminescência).

Como vimos na Figura 2.1, é possível depositar filmes tanto no ânodo como no cátodo da câmara de *Glow Discharge*. Simultaneamente pode-se aplicar uma tensão *DC* no ânodo. Se isto for feito, ocorrerá uma variação na autopolarização do cátodo<sup>2</sup>. A variável na deposição das amostras será então a tensão de polarização do substrato. Desta forma o bombardeamento do filme é controlado externamente.

Embora o objetivo deste capítulo não seja discutir os modelos correntes de *PL* para materiais amorfos<sup>3</sup>, estes não explicam os resultados obtidos para a-C:H. Temos tentado então aplicar outro modelo recentemente proposto para este material, o qual sugere uma composição de várias fases para o a-C:H<sup>4</sup>.

## 5.2. Descrição experimental

As amostras são divididas em duas séries: “anódicas” e “catódicas”, respectivamente depositadas no ânodo e no cátodo da câmara . Para simplificar, adotaremos estas denominações para ambas as séries. Todas as amostras foram depositadas sob silício cristalino e quartzo<sup>i</sup>, colocados simultaneamente no cátodo e no ânodo. Na Tabela 5.1. vemos os diferentes parâmetros de deposição.

Tensão aplicada ao ânodo (V)	Pressão de trabalho (mbar)	Temperatura do substrato no ânodo (°C)
-50, -25, 0, +25, e +50	0,33	70

Tabela 5.1. - Parâmetros de deposição por *GD* dos filmes de a-C:H.

O ânodo foi polarizado externamente enquanto o cátodo autopolarizou-se dependendo da tensão no ânodo. Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes. As amostras foram preparadas a partir de CH<sub>4</sub> puro. O cátodo não foi aquecido intencionalmente. A temperatura do mesmo é a ambiente no início da deposição e de aproximadamente 80 °C no final desta.

A espessura das amostras, medida com um perfilômetro marca Dektac, é de aproximadamente 0,5 e 2,0 µm, para as amostras anódicas e catódicas respectivamente.

O espectro de transmissão na região do visível foi utilizado para obter E<sub>04</sub>, isto é, a energia onde o coeficiente de absorção vale 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. Este valor é usualmente utilizado como medida da energia do *gap* em materiais onde a energia de Urbach é muito grande (ver, por exemplo, Ref. 5), pois isto implica num alargamento das caudas, impedindo a determinação do *gap* de *Tauc* pela Equação (1.5) (seção 2.2.2.) devido à não-linearidade de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  contra  $h\nu$ .

A fotoluminescência foi medida a temperatura ambiente usando a linha de 4760 Å do laser de Argônio. Na seção 2.2.4. é descrito o sistema de *PL* utilizado neste trabalho.

Para evitar o problema de interferência nas medidas de *PL* discutido na seção 2.2.4., as amostras depositadas sobre silício foram riscadas com uma ponta de diamante.

---

<sup>i</sup> O uso de quartzo torna-se necessário para realizar medidas de espectroscopia de transmissão, pois a energia do *gap* do a-C:H pode ser maior que a do vidro (3,5 eV).

### 5.3. Resultados e Discussões

Os filmes anódicos são “moles” e com relativamente forte luminescência. Por outro lado, as amostras catódicas são duras e com baixa luminescência relativa. A “dureza” foi constatada simplesmente riscando as amostras com uma pinça de aço. O termo “dura” significa que não foi possível riscar o material com a pinça.

Na Figura 5.1. temos o espectro da intensidade de luminescência normalizada para algumas das amostras catódicas e anódicas. Na figura está também indicada a polarização externa aplicada ao cátodo. Nota-se que não há uma variação contínua do pico de *PL* com a polarização e nem com a autopolarização das amostras catódicas. O que ocorre é um agrupamento das amostras catódicas em torno de 1,94 eV, e das amostras anódicas em torno de 2,26 eV. Surpreendentemente o espectro de luminescência desloca-se para 1,5 eV quando a polarização é de aproximadamente 25 V. Ainda não temos uma explicação satisfatória para este fato. Porém, mais experimentos estão sendo levados a cabo para explicar este fenômeno.

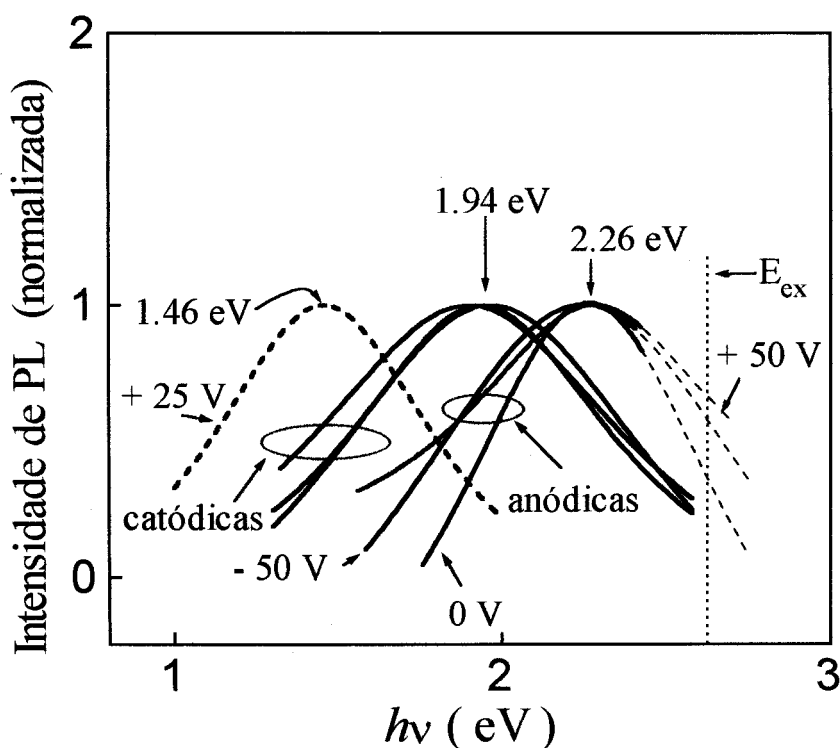


Figura 5.1. - Emissão de fotoluminescência em função da energia do fóton emitido para amostras catódicas e anódicas. A energia de excitação do laser ( $E_{ex}$ ) está indicada no gráfico.

Ao graficar a posição do pico de *PL* e a energia  $E_{04}$  em função da polarização (Figura 5.2.), vemos que ambos parâmetros apresentam um comportamento semelhante, onde as amostras catódicas apresentam a energia do *gap* e a posição do pico de luminescência menores do que as anódicas. Este comportamento permite a obtenção de duas conclusões: primeiro, que a fotoluminescência é um processo de recombinação banda a banda; e segundo, que o encurtamento do *gap* devido às ligações  $\pi^1$ , é mais significativo nas amostras catódicas. Medidas independentes de *UPS* justificam esta indicação<sup>6</sup>. Na Figura 5.3. temos a intensidade de fotoemissão obtida por *UPS* em função da energia de ligação para uma amostra catódica e outra anódica depositadas simultaneamente. Vemos claramente que a amostra catódica apresenta um ombro entre 2 e 3 eV, correspondente às ligações  $\pi^1$ .

O elétron excitado pode transitar não-radiativamente para níveis de energia de estados da cauda da banda de condução, e assim combinar-se radiativamente a um estado da banda de condução. Assim, quanto maior for a cauda de *Urbach*, maior será a diferença entre  $E_{04}$  e a posição do pico de luminescência. Através de medidas de *PDS* obtivemos energias de *Urbach* entre de 300 e 350 meV, o que seria suficiente para explicar a diferença entre a posição do pico de *PL* e  $E_{04}$ .

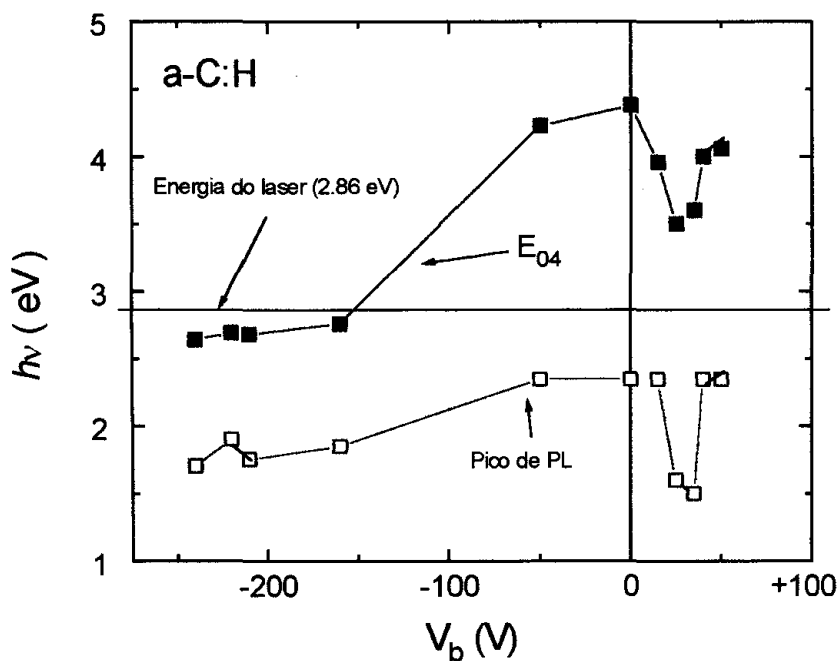


Figura 5.2. - Energia do pico de PL e energia  $E_{04}$  como funções da tensão de polarização.

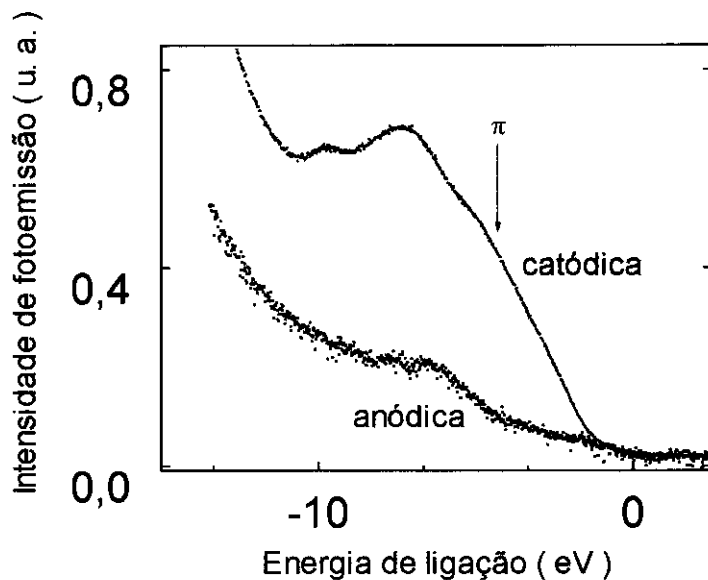


Figura 5.3. - Fotoemissão medida por *UPS* em função da energia de ligação mostrando o aparecimento das ligações  $\pi$  nas amostras catódicas<sup>6</sup>.

A eficiência de luminescência é a integral do espectro de fotoluminescência devidamente corrigido, como explicado na seção 2.2.4., dividida pela absorbância do filme na energia de excitação (neste caso 2,6 eV). Na Figura 5.4. temos a eficiência de luminescência em função da tensão de polarização. Vemos que as amostras catódicas apresentam uma eficiência menor do que as anódicas.

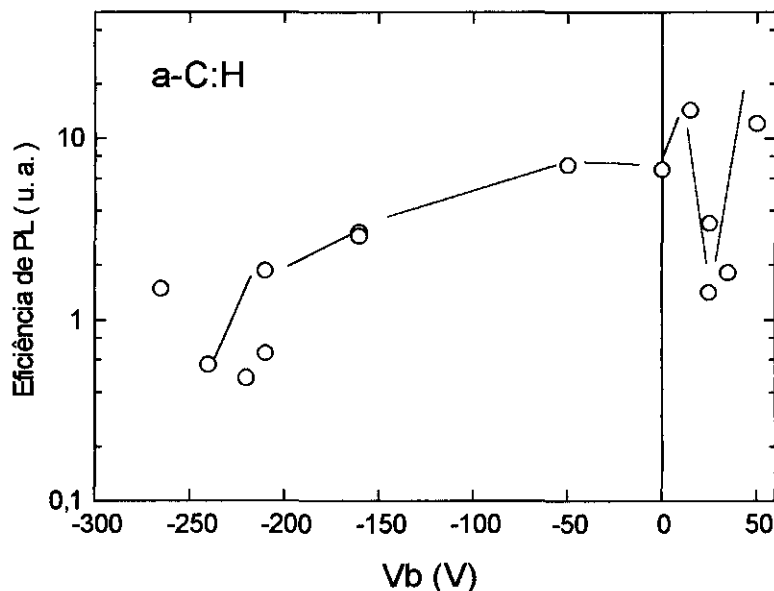


Figura 5.4. - Eficiência de *PL* em função da tensão de polarização.

J. Robertson enumera várias propriedades da fotoluminescência em a-C:H que indicariam a necessidade de um modelo diferente do usualmente usado para luminescência, por exemplo, em a-Si:H<sup>4</sup>.

No modelo para o a-Si:H, um par elétron-buraco recombina-se não-radiativamente quando criado dentro de um raio de captura do defeito ( $R_c$ ). A eficiência  $\eta$  é então proporcional à probabilidade de não formar o par elétron/buraco dentro do volume ocupado pelos defeitos:

$$\eta = e^{\left(-\frac{4\pi}{3}R_c^3N_d\right)} \quad (5.1)$$

onde  $N_d$  é a densidade de defeitos.

O modelo para o a-C:H de Robertson tem como hipótese que as ligações  $sp^2$  formam *clusters* dentro de uma matriz de ligações majoritárias  $sp^3$ . A recombinação radiativa (fotoluminescência) se daria portanto dentro de cada *cluster*. A recombinação não-radiativa poderia ocorrer por captura do elétron num defeito. Este defeito pode ser uma ligação pendente simples (como no caso do silício) ou um *cluster* de estados  $sp^2$  com número ímpar de sítios<sup>4</sup>. Na Figura 5.5. temos representadas as energias de banda dos *clusters* e as diferentes transições radiativas e não-radiativas.

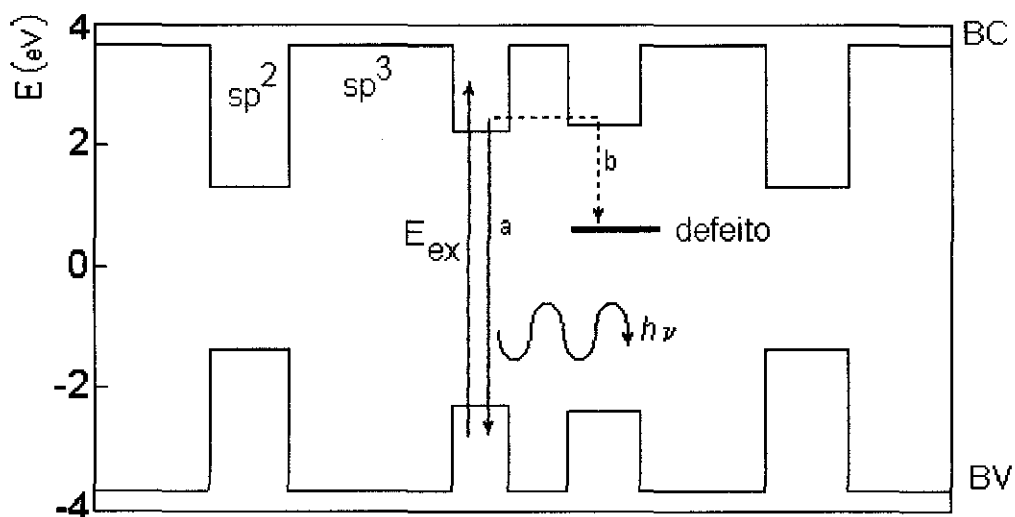


Figura 5.5. - Estrutura de bandas para o a-C:H segundo o modelo de Robertson. Um elétron da banda de valência excitado para a banda de condução por uma energia de excitação ( $E_{ex}$ ), pode recombinar por dois processos: a) combinação radiativa à banda de valência, com emissão de um fóton; e b) se um *cluster* estiver a uma distância tal que o elétron possa “tunelar para um estado do mesmo, o elétron pode recombinar não-radiativamente a um defeito.

Deve-se considerar a redução na luminescência devida ao tunelamento para um *cluster* vizinho de  $sp^2$ . Ou seja, se dois *clusters* estão suficientemente próximos, o elétron excitado num deles pode “tunelar” para o *cluster* vizinho, evitando assim a recombinação. Se  $z$  é a porção de estados  $sp^2$ , a Equação (5.1) é modificada de maneira que a mesma leve em conta o volume total de estados  $sp^3$   $(1-z)$ :

$$\eta = e^{\left(-\frac{4\pi}{3} R_c^3 \frac{N_d}{1-z}\right)} \quad (5.2)$$

Robertson também propõe uma variação empírica do *gap* com a quantidade de estados  $sp^2$ , baseado em dados de diversos autores:

$$E_g \approx (3 - 2,5 z) \text{ eV} \quad (5.3)$$

Correlacionando as Equações (5.2) e (5.3), Robertson obtém uma curva para a eficiência de luminescência em função da energia do *gap*, mostrada na Figura 5.6. Os pontos da mesma figura representam os resultados deste trabalho, enquanto a linha tracejada representa a curva obtida por Robertson. Vemos que as amostras catódicas ajustam-se bastante bem a este modelo, enquanto que a eficiência das amostras anódicas é

menor do que no modelo proposto por Robertson. A diferença entre a curva teórica e as amostras anódicas pode dever-se a duas razões. Primeiramente, temos que as amostras anódicas apresentam poucas ligações  $\pi$ . O mecanismo de luminescência portanto pode ser outro diferente do descrito pelo modelo de *clusters*. Este mecanismo poderia ser recombinação radiativa entre estados  $sp^3$ , como sugerimos anteriormente ao discutir os picos de PL e o *gap*. Em segundo lugar, voltemos à Figura 5.2. e observemos que a energia de excitação coincide com o  $E_{04}$  das amostras catódicas e é menor do que o  $E_{04}$  das amostras anódicas. Nestas últimas, estamos portanto excitando os portadores nas caudas de desordem, o que pode ocasionar a redução da eficiência de luminescência devido à recombinação não-radiativa nas caudas.

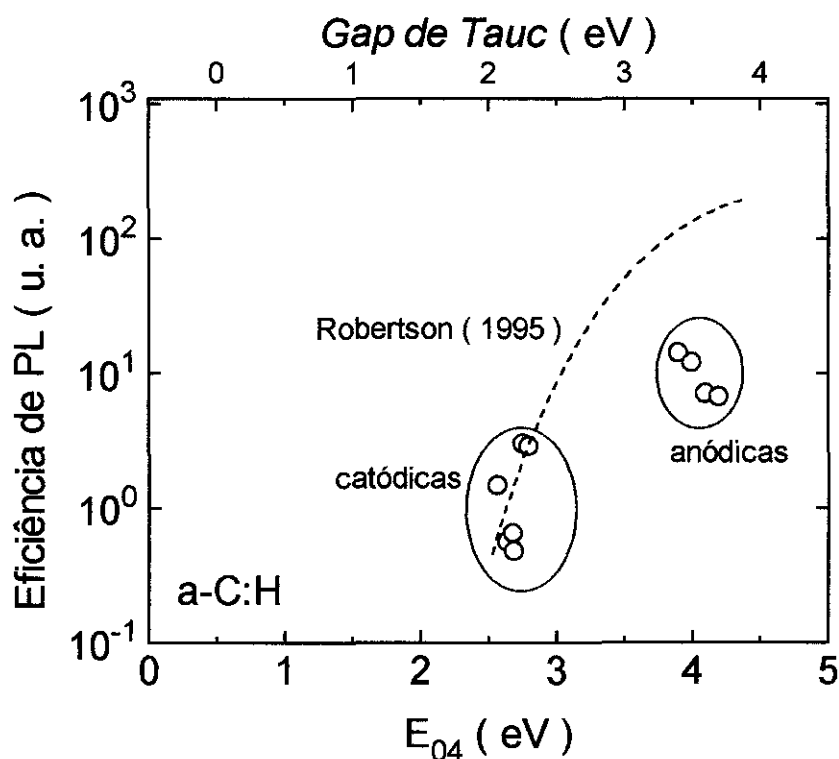


Figura 5.6. - Eficiência de luminescência em função da energia do *gap*. O eixo x superior é a definição de *Tauc* para a curva de Robertson, e o eixo x inferior é o  $E_{04}$ , medido para nossas amostras.



## 5.4. Conclusões

- Neste capítulo estudamos a influência do bombardeamento iônico ou eletrônico sobre a luminescência em amostras de a-C:H.

- O bombardeamento iônico desloca o *gap* e a posição do pico de luminescência para energias menores, indicando a criação de ligações do tipo  $\pi$ . Para polarizações positivas (ou seja, bombardeamento eletrônico) em torno de 25 V, o pico desloca-se para energias ainda menores. Este comportamento ainda não foi esclarecido.

- A eficiência de luminescência das amostras catódicas estaria de acordo com o modelo de *clusters* proposto por J. Robertson, segundo o qual a eficiência depende da quantidade de *clusters* com estados  $sp^2$ .

- A pouca dureza das amostras anódicas poderiam indicar a formação de um material polimérico, o qual teria uma alta concentração de hidrogênio. Estão sendo feitas medidas de espectroscopia de infravermelho para a determinação da concentração de hidrogênio.

- Para o estudo da eficiência de luminescência das amostras anódicas, deve ser usada uma energia de excitação maior que 4 eV (ultravioleta), excitando assim acima do *gap* do material.

## 5.5. Referências

- 1 J. Robertson, Adv in Phys., **35**, 317, (1986).
- 2 Chapman, *Glow Discharge Processes*, ed. by John Wiley & Sons Inc., (1980).
- 3 R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, ed. by Cambridge University Press, (1991).
- 4 J. Robertson, *Photoluminescence Mechanism in Amorphous Hydrogenated Carbon*, (not published).
- 5 S. H. Baker, W. E. Spear and R. A. G. Gibson, Phil. Mag. B, **62**, 213, (1990).
- 6 F. Alvarez, P. I. Rovira, M. Bormioli, S. Souto, L. R. Tessler and S. Camargo, *Cathodic and Anodic Glow Discharge Silicon-Carbon Alloys ( $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) from  $x=0,5$  to 1: A Comparative Study by Photoemission (UPS) and Photoluminescence (PL)*, J. of Non-Cryst. Sol., to be published.

# APÊNDICE I

## Otimização do sistema de *Photothermal Deflection Spectroscopy*

*Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)* é uma das técnicas mais usadas para a medição de coeficientes de absorção abaixo de  $1 \text{ cm}^{-1}$  em amostras de  $1 \mu\text{m}$  de espessura, encontrada na região do *sub-gap* dos semicondutores amorfos de alta qualidade. Outra técnica utilizada é a *Photoacoustic Spectroscopy*, baseada na detecção de ondas sonoras provocadas pela absorção de luz pelo filme estudado e a liberação desta energia via emissão de fônons. O *PDS* mede também a liberação de energia para o meio exterior, neste caso, por troca de calor. Estas técnicas são porém muito sensíveis ao ambiente do laboratório, o que leva a muitos cuidados durante a montagem do experimento.

Na espectroscopia fotoacústica é mais difícil obter-se o isolamento, pois o próprio sistema de detecção (microfones ultra-sensíveis) é apto a captar qualquer tipo de vibração mecânica indesejada.

O funcionamento básico do *PDS* foi descrito na seção 2.2.3., e neste apêndice queremos discutir os problemas experimentais enfrentados e as soluções adotadas para obtermos baixos limites de detecção.

Na Figura I.1. temos o esquema da montagem ótica do *PDS* adotada no nosso laboratório. A luz de uma lâmpada branca<sup>i</sup> (1) é focalizada para dentro de um monocromador da marca ORIEL (2), o qual é controlado por um motor de passo. A luz monocromatizada incide numa "roda de filtros" (3). Estes filtros são do tipo *low pass*<sup>ii</sup> e têm o objetivo de evitar a passagem de segundas ordens provenientes da rede de difração do monocromador.

Na Figura I.2. temos os espectros de transmitância destes filtros. Quando o comprimento de onda do monocromador aproxima-se ao dobro do comprimento de corte de transmissão do filtro, a roda gira automaticamente posicionando no eixo ótico um filtro de comprimento de corte um pouco menor ao da atual posição do monocromador. A luz

---

<sup>i</sup> Esta lâmpada pode ser halôgena ou de Xenônio. A lâmpada de xenônio é utilizada quando desejamos medir materiais de energias de *gap* maiores a 2,5 eV, pois a emissão no ultravioleta desta lâmpada é mais intensa do que da halôgena. Mas por outro lado, a lâmpada de xenônio apresenta picos de emissão na região do infravermelho que podem implicar em ruído espectral<sup>1</sup>.

<sup>ii</sup> Abaixo de um dado comprimento de onda, os filtros *low-pass* não deixam passar luz, e acima da mesma a transmitância é de quase 100 %.

obtida é pulsada por um *chopper* (4a) a uma frequência  $\omega$ , cujo valor discutiremos mais tarde. Monocromatizada, filtrada e pulsada, a luz é então focalizada sobre a superfície da amostra. Este foco deve ser o mais concentrado possível no eixo vertical, para que a luz seja absorvida na região paralela ao laser (5), otimizando a deflexão do mesmo.

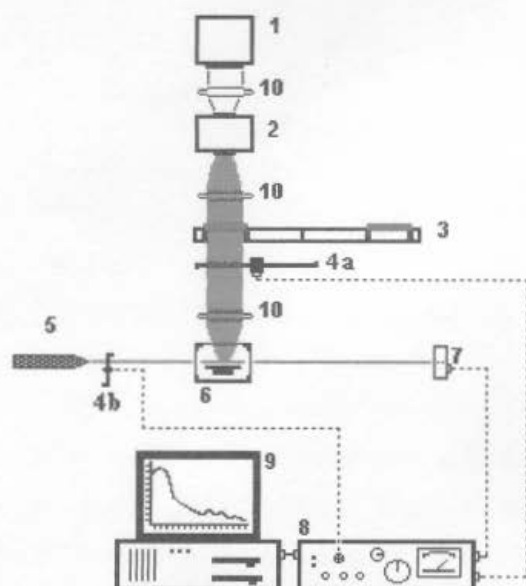


Figura I.1. - Esquema do sistema *PDS* do nosso laboratório.

- 1: Lâmpada halôgena ou de xenônio. Potência  $\approx 1$  Kw.
- 2: Monocromador.
- 3: Roda de filtros.
- 4a: Chopper de medida.
- 4b: Chopper de alinhamento do detector. É retirado da frente do laser durante a medida.
- 5: Laser de He-Ne.
- 6: Cubeta com janelas de quartzo, preenchida com  $\text{CCl}_4$  e com a amostra imersa no mesmo.
- 7: Detetor de posição.
- 8: Lock-in.
- 9: Microcomputador. Controla o monocromador e a roda de filtros, e faz a leitura do Lock-in.
- 10: Lentes para focalização do feixe de luz monocromatizada.

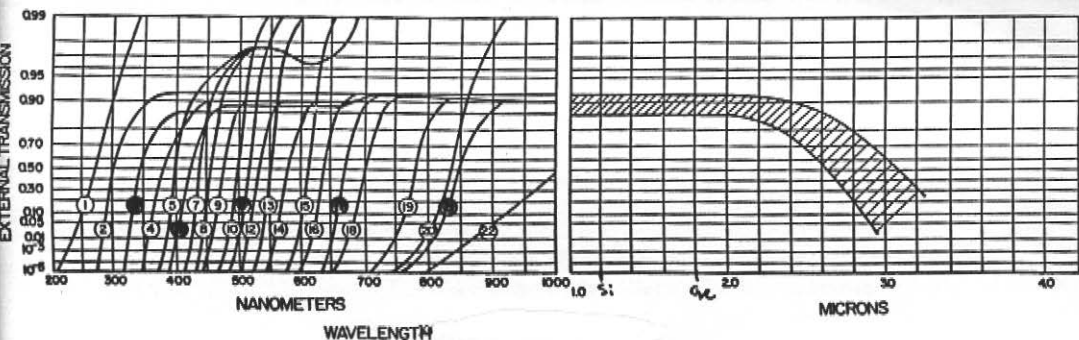


Figura I.2. - Filtros *low-pass* utilizados no sistema *PDS* para eliminação de segundas ordens<sup>i</sup>.

A deflexão será medida por um detetor de posição, o qual consta de dois fotodiodos um ao lado do outro. Supondo que a intensidade do laser em relação à seção reta do feixe varia de forma gaussiana (ver Figura I.3.), podemos dizer que a deflexão do laser será proporcional à diferença entre as correntes geradas em cada fotodiodo. As correntes em cada um dos fotodiodos são amplificadas por um pré-amplificador corrente-voltagem e a voltagem resultante é filtrada por um *lock-in*. O sinal  $(\Delta V)^i$  assim obtido é proporcional à absorbância da amostra.

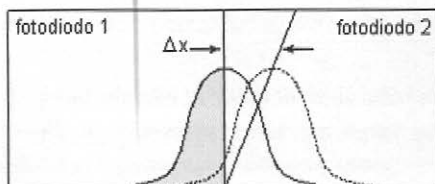


Figura I.3. - Forma da intensidade do feixe laser incidente nos fotodiodos.

Para diminuir o limite de detecção do sistema necessitávamos alguma referência. Usamos então um filme de a-Si:H com baixa densidade de defeitos e baixa desordem<sup>ii</sup> depositada por *Glow Discharge* no Instituto *Shottky* (Munique, Alemanha). Esta amostra foi medida no mesmo Instituto e o espectro obtido está graficado na Figura I.4. Vemos

<sup>i</sup>  $\Delta V = V_A - V_B$ , onde  $V_A$  e  $V_B$  são as respectivas tensões pré-amplificadas de cada fotodiodo.

<sup>ii</sup>  $N_d \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $E_0 \approx 50 \text{ meV}$ .

que a absorção no *sub-gap* é aproximadamente de  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Medimos a mesma amostra no nosso sistema antes da otimização e obtivemos a absorção no sub-gap aproximadamente de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Estávamos portanto duas ordens de grandeza acima do limite desejado.

O primeiro passo para diminuição do limite de detecção foi localizar as principais fontes de ruído. Para tanto utilizamos um osciloscópio ligado na saída do lock-in.

**Ruído mecânico.** Foi identificada como grande fonte de ruído as vibrações mecânicas transmitidas para o líquido. Para eliminar estas vibrações realizamos uma série de procedimentos descritos a seguir:

- Borrachas especiais foram colocadas sob os pés da bancada ótica.
- A lâmpada foi retirada da bancada, e fixada a um suporte na parede, pois a ventoinha da mesma causava grandes vibrações.
- A amostra foi afastada da superfície do líquido, pois nesta região verifica-se maior turbulência.
- Um tubo de vidro foi implantado entre a câmara de  $\text{CCl}_4$  e o detetor, evitando assim que turbulências do ar defletissem o laser.
- O fluxo do ar condicionado foi direcionado até diminuir ao máximo a turbulência do ar na bancada ótica.

Com estas mudanças, o limite de detecção foi reduzido em uma ordem de grandeza, atingindo assim  $1 \text{ cm}^{-1}$  no coeficiente de absorção. Porém ainda faltava uma ordem de grandeza para atingirmos o mesmo valor que o obtido no Instituto *Shottky*.

**Ruído eletrônico.** Outra fonte de ruído a ser eliminada era a fonte eletrônica.

• O sinal deve percorrer um longo percurso desde os detetores até o pré-amplificador, logo, qualquer vibração nos cabos que conduzem o sinal é transformada em ruído. Os dois cabos com os sinais provenientes dos fotodiodos foram unidos em paralelo e recobertos por uma malha metálica, a qual foi aterrada independentemente, evitando assim qualquer flutuação na terra dos dois sinais. Estes cabos também foram reduzidos ao máximo em extensão.

• Verificou-se que o controlador do *chopper* e o voltímetro digital<sup>i</sup> provocavam um campo eletrostático que ocasionava ruído quando os cabos com o sinal eram aproximados a tais aparelhos. Estes foram portanto afastados o máximo possível dos cabos com o sinal.

---

<sup>i</sup> Este voltímetro é utilizado na saída do *lock-in* para digitalizar o sinal, pois o *lock-in* é analógico.



horas. Para reduzir este tempo, estamos implantando um novo programa de controle da experiência, no qual o número de medidas para o mesmo comprimento de onda dependa do ruído do aparelho nesse instante. Isto porque como o sinal é exponencial, a sensibilidade utilizada no início da experiência é várias ordens de grandeza menor do que no fim.

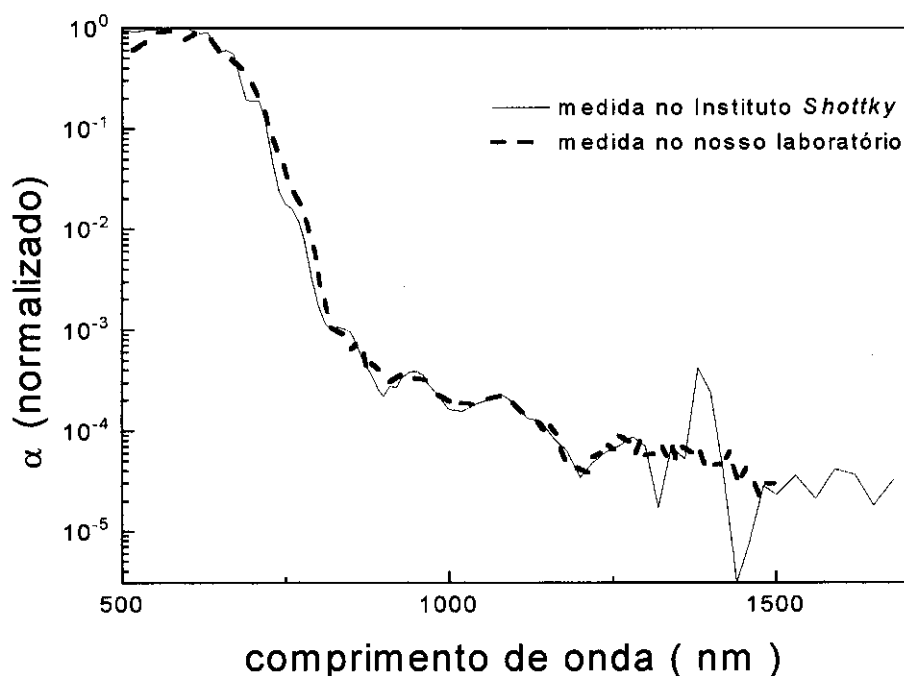


Figura I.4. - Comparação entre a medida do nosso sistema de *PDS* e o do Instituto *Shottky*.



## Referências

- 1 *ORIEL Optics & Filters catalogue*, ed. by Oriel Corporation, USA, (1990).

### Estimativa da evolução da densidade de defeitos usando o coeficiente de absorção no meio do *gap*

No capítulo 2 vimos que o coeficiente de absorção na região de menores energias do espectro de *PDS* é devido a transições de elétrons provenientes de estados de defeitos. No caso de materiais onde não há grande variação da energia do *gap*, nem da energia de *Urbach*, a obtenção de  $N_d$  a partir desta região do espectro é bastante simples<sup>1</sup>. Porém, quando as amostras apresentam grande variação destes parâmetros, a análise torna-se mais complicada. Descreveremos a continuação alguns dos métodos utilizados para analisar a densidade defeitos a partir das medidas de *PDS*, e as vantagens e desvantagens destes métodos. Por último proporemos um novo método.

Alguns autores usam o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) a uma energia fixa, multiplicada por uma constante de calibração obtida por *Electron Spin Resonance* (ESR)<sup>2</sup>. Este método é usualmente utilizado para a obtenção de  $N_d$  em a-Si:H, e a constante de calibração usada é a determinada para este material<sup>i</sup>. Este método não pode ser utilizado para a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H porque a energia do *gap* varia de acordo com a concentração de carbono, portanto a energia onde o coeficiente de absorção é medido<sup>ii</sup> não corresponde às mesmas transições óticas, podendo assim obter valores errados de  $N_d$ . A Figura II.1. é a representação esquemática da densidade de estados de um material como o estudado, mostrando as bandas de valência e condução e a densidade de defeitos no meio do *gap*. Vemos que, ao variar o *gap*, a densidade de estados não é a mesma para a mesma energia.

---

<sup>i</sup> De fato, este método foi utilizado no capítulo 3 para a obtenção da densidade de defeitos das amostras de a-Si: e a-Ge:H.

<sup>ii</sup> No caso do a-Si:H, esta energia é de 1,7 eV (ver capítulo 3).

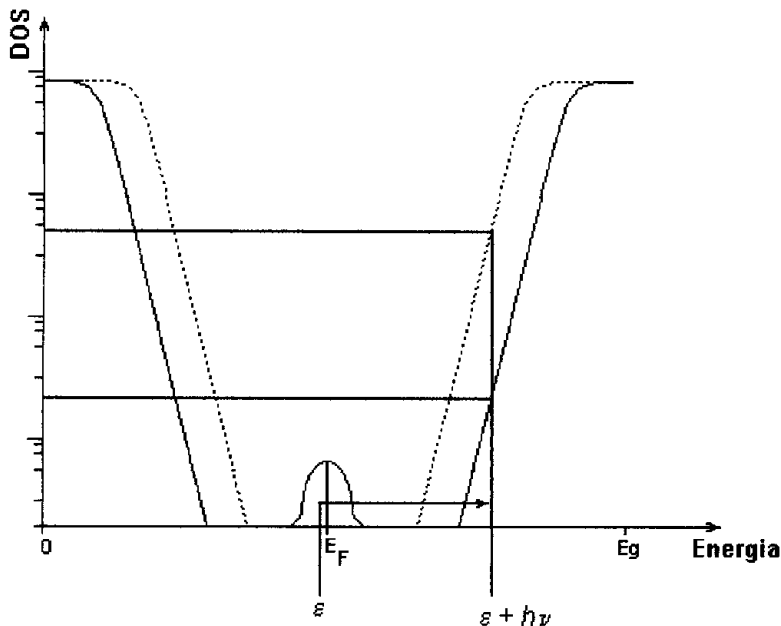


Figura II.1. - Transições ópticas para o mesmo fóton mas diferentes energias de *gap*. A utilização de uma energia fixa para estimar a densidade de estados pode mapear transições diferentes se a energia do *gap* varia.

Outro método usado é integrar  $\alpha$  no *sub-gap* e subtrair este valor da integral da extrapolação do ajuste na região exponencial do espectro, evitando assim a contagem de transições cauda-banda (desordem). O valor obtido é multiplicado por uma constante de calibração obtida por *ESR*. Este método é bastante usado para a determinação de  $N_d$  em a-Si:H ou a-Ge:H (ver por exemplo, Z. E. Smith et al.<sup>3</sup>). Este método é também utilizado por alguns autores para a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H<sup>4,5,6</sup>. Este procedimento, no entanto, pode superestimar estados de desordem quando a energia de *Urbach* ( $E_0$ ) é muito grande (ver Figura II.2.), levando-nos novamente a subestimar a densidade de defeitos. Usando este método, por exemplo, A. Skumanich et al concluem que a densidade de defeitos mantém-se constante em função da concentração de carbono<sup>4</sup>. Isto pode ser incorreto, devido ao efeito mencionado acima.

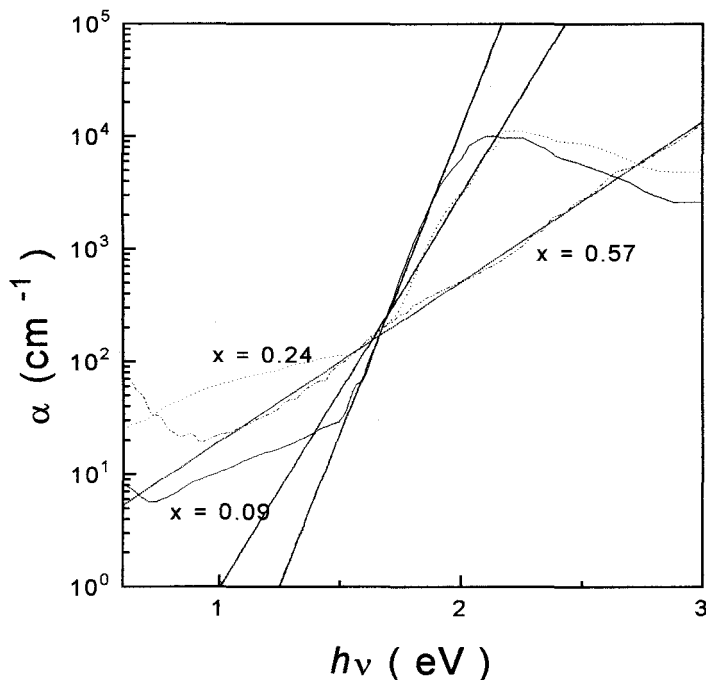


Figura II.2. - Espectro de absorção obtido por *PDS* para amostras de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H. O ajuste na região exponencial pode subestimar a área real de defeitos quando a energia de *Urbach* é muito grande.

Finalmente, há ainda mais um método adotado em outros trabalhos, onde sugere-se que  $N_d$  é proporcional ao coeficiente de absorção medido a  $(E_g - 0,5)$  eV. Ou seja, o *gap* menos uma constante que preveria a medida de estados de desordem<sup>7,8</sup>. Porém, no caso de termos caudas de *Urbach* muito grandes<sup>i</sup> a constante que está sendo subtraída de  $E_g$  pode não ser suficiente para evitar estados de desordem.

Neste trabalho temos escolhido  $\alpha$  a  $E_g/2$  como uma estimativa da evolução de  $N_d$ . Na continuação explicaremos a escolha desta energia como a melhor região para a estimativa da evolução da densidade de defeitos.

A Figura II.3. mostra as transições típicas devido a um fóton com energia  $E_g/2$ . Aproximando a distribuição de estados no meio do *sub-gap* por uma gaussiana de altura  $N$  e largura  $\Delta$ , onde  $N$  é a densidade de estados na energia de Fermi ( $E_F$ ). O coeficiente de absorção será dado aproximadamente por

$$\alpha\left(\frac{E_g}{2}\right) \propto \int N(\varepsilon) N\left(\varepsilon + \frac{E_g}{2}\right) d\varepsilon \approx N N(E_g) \Delta \quad (\text{II.1.})$$

A Figura II.3. esclarece as aproximações da Equação (II.1.). Assumimos que o nível de Fermi encontra-se aproximadamente no meio do *gap*, como alguns autores têm

<sup>i</sup>  $E_0 \approx 400$  eV.

mostrado para a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H<sup>9</sup>. Outra hipótese deste método é que as densidades de estados no começo das caudas de desordem das bandas de valência e condução<sup>i</sup> são constantes.

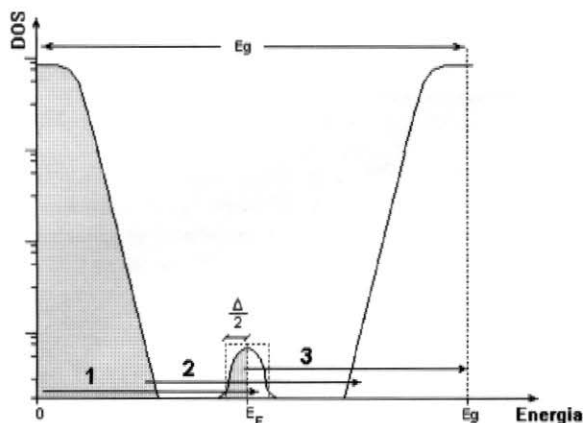


Figura II.3. - Densidade de estados em função da energia para um semiconductor amorfo. A densidade de estados de defeitos foi aproximada por uma gaussiana. Na figura são indicadas as transições possíveis de um elétron ao absorver um fóton de energia  $E_g/2$ . No caso 1, o elétron transita da borda da banda de valência até a metade desocupada dos estados de defeitos. Estas transições contribuem em  $N \Delta/2$  na integral da equação (II.1.). As próximas transições (2) serão de estados de desordem a estados de desordem, as quais podem ser desprezadas pela baixa densidade tanto do estado inicial como do estado final. Continuando, temos as transições de estados de defeitos ocupados a estados da banda de condução (3). Estes estados contribuirão novamente em  $N \Delta/2$  na integral da equação (II.1.).

Este método é válido somente para uma certa região de valores de  $E_0$ , pois se  $E_0$  é muito grande, os estados de cauda penetram muito no *sub-gap*, e as transições de cauda a cauda (ver transição 2 da Figura III.3.) não são mais desprezáveis. Concluímos portanto que este método é válido para espectros que mostram alguma estrutura diferente da exponencial de estados de desordem. Por exemplo, na Figura II.2., podemos ver que o método só é válido para  $x < 0,5$ . Para  $x = 0,57$  não é possível identificar nenhuma estrutura diferente, mas apenas um crescimento exponencial. Este método não é, então, válido para esta amostra.

<sup>i</sup> Ver  $\epsilon = 0$  e  $\epsilon = E_g$  na Figura II.3.

## Referências

- 1 W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, *Applied Optics*, **20**, 1333, (1981).
- 2 N. Wyrsh, F. Finger, T. J. Mc Mahon, M. Vanecek, *J. of Non-Crys. Solids*, **137 & 138**, 347, (1991).
- 3 Z. E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner and T. L. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1521, (1987).
- 4 A. Skumanich, A. Frova and N. M. Amer, *Sol. State Commun.*, **54**, 597, (1985).
- 5 S. H. Baker, W. E. Spear and R. A. G. Gibson, *Phil. Mag. B*, **62**, 213, (1990).
- 6 F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, H. Herremans, W. Grevendonk, G. J. Adriaenssens, G. Amato and U. Coscia, *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**, 664, (1993).
- 7 A. H. Mahan, B. von Roedern, D. L. Williamson, and A. Madan, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2717, (1985).
- 8 A. H. Mahan, D. L. Williamson, and A. Madan, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 220, (1984).
- 9 J. Bullot, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine, and A. Zamouche, *Phil. Mag. B*, **49**, 489, (1984).